Nº d'enregistrement
au C. N. R. S. : A O. 1321

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

La THÈSE de DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A la FACULTÉ des SCIENCES de PARIS

par

Madame Catherine LANDAULT

pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse : Chromatographie en phase gazeuse - Étude théorique et expérimentale des colonnes capillaires remplies. Exemples d'application.

Soutenue le 19 Avril 1967 devant la Commission d'Examen.

MM. Paul LAFFITTE — Président

Guy PANNETIER
Léon JACQUÉ
Georges GUIOCHON — Examinateurs

Theoretical and Experimental Study of Packed Capillary Columns in Gas Chromatography

II. Theoretical and Experimental Study of Peack Broadening

Theoretische und experimentelle Studie von gepackten Kapillaren in der Gas-Chromatographie

II. Theoretische und experimentelle Studie zur Peakverbreiterung

Etude théoretique et experimentale des colonnes capillaires remplies en chromatographie en phase gazeuse

II. Interprétation théorique des phénomènes d'élargissement des pics

C. Landault / G. Guiochon
Laboratoire du Prof. L. Jaqué, Ecole Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris Véme

Summary: The coupling theories by *Giddings* and *Littlewood* are reviewed and discussed. A practical method to derive the values of the constants involved in the plate height equation from experimental determinations of the variation of H vs u_s, whereas accounting for the contribution of gas decompression to peak broadening is described.

These theoretical concepts are applied to the experimental data obtained from a study of various packed capillary columns. It is shown that the whole set of values of the terms of resistance to mass transfer in the liquid and immobile gas phase and of the coupling constant are self-consistent and in agreement with corresponding theoretical results.

A large level of confidence can thus be placed in the results of the kinetic theory.

Zusammenfassung: Die Theorien von Giddings und Littlewood über Kopplung der molekularen und der scheinbaren Diffusion bezüglich der Strömung in gefüllten Säulen werden referiert und diskutiert. Eine praktische Methode wird beschrieben, nach der die Werte für die Konstanten in der HETP-Gleichung aus Messungen über die Änderung von H mit u_s bestimmt werden können. Dem Beitrag der Gaskompression zur Peakverbreiterung wird dabei Rechnung getragen.

Diese theoretischen Ansätze werden auf experimentell gewonnene Daten angewendet, die aus einer Studie an verschiedenen gepackten Kapillaren erhalten wurden. Alle Werte der Terme zum Widerstand des Massenübergangs in die flüssige und unbewegte Gas-Phase sowie der Kopplungskonstanten stimmen völlig überein und entsprechen theoretischen Ergebnissen.

Man kann deshalb hohes Vertrauen in die Ergebnisse der kinetischen Theorie setzen.

Sommaire: Après avoir exposé les théories de *Giddings* et *Littlewood* prévoyant un couplage des effets de la diffusion moléculaire et de la diffusion apparente en raison de la structure de l'écoulement dans les colonnes remplies, on expose une méthode pratique permettant de calculer la valeur des constantes figurant dans l'équation donnant la hauteur équivalente à un plateau théorique, tout en tenant compte par les corrections nécessaires de l'effet de la décompression du gaz vecteur sur l'élargissement des pics.

Ces résultats théoriques sont appliqués aux données expérimentales rassemblées lors de l'étude d'un certain nombre de colonnes capillaires remplies. L'ensemble des valeurs obtenues pour les termes de résistance aux transferts de masse dans la phase liquide et dans la phase gazeuse immobile et pour la constante de couplage est parfaitement cohérent et en accord avec les diverses estimations théoriques qui en ont été faites.

Les résultats de la théorie cinétique de la chromatographie en phase gazeuse peuvent donc être regardés avec beaucoup de confiance car ils permettent de rendre compte avec précision des résultats expérimentaux.

Nous avons montré que la variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique des colonnes remplies avec la vitesse linéaire du gaz vecteur ne pouvait s'interpréter à l'aide de l'équation classique de *van Deemter,* l'efficacité de ces colonnes diminuant sensiblement moins vite aux fortes vitesses que cette équation ne le prévoit [1,2]. Cet écart systématique qui peut s'interpréter comme une diminution des résistances aux transferts de masse en phase gazeuse lorsque la vitesse augmente, est en bon accord qualitatif avec les prévisions des théories dites couplées

parce qu'elles sont fondées sur l'hypothèse d'un couplage, c'est-à-dire d'une interdépendance des phénomènes de diffusion apparente et de résistance aux transferts de masse en phase gazeuse considérés comme indépendants dans la théorie classique [3,4].

Il était donc intéressant de chercher à interpréter quantitativement les résultats expérimentaux que nous avions obtenus [1,2] à la lumière de ces théories. Toutefois, avant d'exposer cette étude et ses conclusions, il faut exposer la théorie couplée et montrer la profonde unité des travaux de *Giddings* [3] et *Littlewood* [4], à première vue indépendants et même contradictoires.

I. La Theorie du Couplage

Quoique sensiblement plus récente et conduisant substantiellement aux mêmes résultats, la théorie proposée par *Littlewood* [4,5], plus physique, permet mieux de comprendre la nature des phénomènes complexes qui jouent dans les colonnes remplies. La relation d'interdépendance entre ce que la théorie classique appelle la diffusion apparente (A) d'une part, et la résistance aux transferts de masse en phase gazeuse (Cg) d'autre part, n'est en fait que le rétablissement du lien fondamental existant entre deux phénomènes naturellement liés, et séparés seulement par un effort de simplification trop poussé conduisant à les considérer arbitrairement comme indépendants, pour aboutir à l'équation de *van Deemter.*

Dans les colonnes remplies la structure de l'écoulement est très hétérogène [6]. Sur une section droite donnée la vitesse du gaz varie en valeur absolue de zéro à une valeur au moins égale à deux fois la vitesse moyenne sur cette section, mais souvent largement supérieure. En effet, la vitesse locale d'un filet gazeux fait souvent un angle non négligeable avec l'axe de la colonne et certains filets gazeux peuvent même avoir une vitesse de composante axiale nulle. En plus des variations à faible distance, comme celles intervenant dans le travers d'un filet gazeux et qui sont analogues à celles existant dans un tube vide, il existe des variations à plus grande échelle, certains filets pouvant avoir des vitesses moyennes beaucoup plus grandes que d'autres sur une fraction importante de la longueur de la colonne. Ces filets gazeux, se déplaçant à des vitesses très différentes, transportent les molécules de soluté à des vitesses très différentes, ce qui entraînerait un élargissement considérable des zones si la diffusion latérale ne venait amortir cet effet.

La contribution de cet effet à la hauteur équivalente à un plateau théorique est d'autant plus grande que la vitesse d'ensemble du gaz est plus forte, l'hétérogénéité du remplissage plus importante, et le coefficient de diffusion plus faible. On peut montrer que cette contribution peut être représentée par:

$$H^* = \frac{Ku}{D} \qquad (1)$$

où K est une constante caractéristique du remplissage, ayant pour ordre de grandeur, dans les colonnes de 4 mm de diamètre, 10^{-4} cm² et D est le coefficient de diffusion radiale total. K représente à la fois l'irrégularité à moyenne distance, à l'échelle de quelques diamètres de particules, tenant compte par exemple des lacunes du remplissage, et l'irrégularité du remplissage à l'échelle des dimensions de la colonne. C'est évidemment cette contribution qui est la plus importante, la diffusion mettant d'autant plus de temps à amortir un gradient de concentration que celui-ci est établi sur une distance plus grande (ce temps est proportionnel au carré de la distance).

Le coefficient D dépend évidemment du coefficient de diffusion moléculaire en phase gazeuse D_g, et ne saurait lui être inférieur. Mais il peut se trouver augmenté d'une contribution due à la structure de l'écoulement. En effet, un filet gazeux rencontrant une particule sur sa trajectoire la contourne et souvent se divise. Ce mouvement latéral contribue ainsi à la diffusion radiale. Si l'on considére avec *Littlewood* que la diffusion moléculaire et cette diffusion apparente procèdent par le même mécanisme de déplacement aléatoire, on peut utiliser, pour calculer le coefficient de diffusion apparente, les mêmes constantes que celles calculées par la théorie cinétique des gaz pour le coefficient de diffusion moléculaire. En remplaçant ainsi dans l'équation classique:

$$D_g = 0{,}235\ \bar{c}\ \lambda \qquad (2)$$

la vitesse moyenne des molécules, $\bar{c}$, par la vitesse moyenne du gaz u* et le libre parcours moyen λ par le diamètre des particules d_p, on obtient:

$$Da = 0{,}235\ u\ d_p \qquad (3)$$

de sorte que:

$$H^* = \frac{K\,u}{D_g + 0{,}235\ u\ d_p} \qquad (4)$$

Littlewood a montré que l'introduction d'une telle contribution à la place des termes A et Cg u dans l'équation de *van Deemter* permet de rendre parfaitement compte de la variation de $\bar{H}$ avec la vitesse du gaz vecteur dans un assez large domaine de vitesses (jusqu'à 100 cm/sec) au moins pour des colonnes remplies, courtes et de grande perméablilité, dans des conditions telles que les corrections de décompression peuvent être négligées [4]. Ce travail montre en effet sans ambigüité l'existence d'une courbe de variation $\bar{H}(u)$ incompatible avec la théorie classique.

Giddings avait suggéré depuis longtemps que les contributions à l'élargissement des bandes provenant de la diffusion apparente (A) et de la résistance au transfert de masse en phase mobile (C_g u) ne sont pas indépendantes [3]. Ceci résulte de l'interprétation classique de ces deux contributions.

Selon la théorie classique en effet, la contribution de la diffusion apparente résulte de l'inégalité des longueurs des chemins suivis par les différentes molécules de soluté et des vitesses auxquelles ils sont parcourus, tandis que la

UNIV. LEIDEN BIBL.

contribution de la résistance aux transferts de masse en phase gazeuse mobile vient de ce qu'une molécule qui passe plus longtemps que la moyenne près du centre d'une veine gazeuse sortira plus vite qu'une autre qui se sera trouvée séjourner surtout près de la paroi: la vitesse est en effet plus grande au centre de la veine gazeuse et la chance de pénétrer dans une particule plus faible [7].

Dans un milieu poreux caractérisé par l'anastomose des canaux offerts à la circulation du gaz, ainsi que par leurs variations brutales et incessantes de direction et de section, ces deux contributions ne peuvent être que liées [6]. En effet, la division des filets de courant et leur fusion avec d'autres filets provenant de divisions antérieures est incessante et a lieu pratiquement à chaque intervalle entre grains. De la sorte, une molécule ne peut séjourner longtemps près du centre de la veine gazeuse: la séparation du filet gazeux correspondant l'amènera vite à la périphérie, contribuant ainsi à accélérer l'effet de la diffusion moléculaire. Or les canaux les plus larges, qui sont aussi les plus rapides puisque pour une variation de pression donnée, la vitesse du gaz est proportionnelle au carré du rayon [6], sont aussi les plus courts, les veines gazeuses correspondantes se divisant au bout d'un parcours ne dépassant pas deux ou trois diamètres de particules. Les molécules suivant les chemins les plus courts et les plus rapides sont donc celles qui restent le moins longtemps au centre d'une veine gazeuse.

Les deux contributions distinguées par la théorie classique ne sont donc pas indépendantes. Comme leurs effets ne tendent pas à s'ajouter, mais au contraire à se compenser, on ne peut ajouter les écarts-types correspondants au lieu des variances, pour tenir compte de cette interdépendance. C'est pour cela que *Giddings* a proposé de remplacer la somme de ces deux contributions $A + C_g u$ dans la formule classique de *van Deemter* par la contribution unique:

$$H^* = \frac{1}{\frac{1}{A} + \frac{1}{C_g u}} = \frac{A\, C_g u}{A + C_g u} \qquad (5)$$

Malgré une vive controverse, (8 à 12) toutefois, la démonstration de cette formule n'a jamais été établie d'une façon aussi convaincante que celle de *Littlewood* [4].

Giddings a, par ailleurs, [13] montré que dans les colonnes remplies le terme de résistance au transfert de masse en phase mobile, devait être de la forme:

$$C_g = \frac{\omega\, dp^2}{Dg} \qquad (6)$$

où ω est une constante indépendante du facteur de capacité de la colonne k' et voisine de 1,2. Cette démonstration est basée sur un modèle qui se trouve bien représenter la structure des colonnes capillaires remplies [13]. Si l'on admet par ailleurs que la contribution de la diffusion apparente peut se mettre sous la forme:

$$A = 2\lambda\, d_p \qquad (7)$$

selon la formule classique (7), l'équation (5) devient:

$$H^* = \frac{\omega\, dp^2\, u}{Dg + \frac{\omega}{2\lambda}\, dp\, u} \qquad (8)$$

On voit que l'équation (8) est identique à l'équation (4) à condition de poser:

$$K = \omega\, d_p^{\,2} \quad \text{et} \quad \frac{\omega}{\lambda} = 0{,}47 \qquad (9)$$

Le point le plus critiquable de cette théorie est évidemment le choix de la valeur (0,24) de la constante du coefficient de diffusion, sur la base d'une analogie discutable. Toutefois, comme l'a montré *Littlewood* [4], différents modes de raisonnement montrent que cette constante est comprise entre 0,1 et 0,24, et doit dépendre plus ou moins de la nature du remplissage.

Les conséquences de l'équation (4) sont importantes. Ainsi il en résulte que la contribution H* due à l'irrégularité de structure de l'écoulement est proportionnelle à u lorsque 0,24 u d_p est faible devant D_g. Alors, elle agit comme une contribution à C_g, soit $C_g = K/D_g$. Pour des particules de 0,01 cm de diamètre, 0,24 u d_p devient comparable à D_g lorsque u est compris entre 40 et 100 cm/sec lorsque le gaz vecteur est l'hydrogène et pour u compris entre 10 et 30 cm/sec si c'est de l'azote. Lorsque u devient très grand, H* tend vers une limite égale à $K/0{,}235\, d_p$, indépendante de u, de l'ordre de 0,1 cm pour $d_p = 10^{-2}$ cm.

Il en résulte que la courbe H(u) n'est pas une hyperbole, l'asymptote oblique de la courbe corrigée de la résistance au transfert de masse en phase liquide ayant pour pente C'_g alors que la partie de la courbe au voisinage du minimum est voisine de l'arc d'hyperbole ayant une asymptote de pente $C_g + C'_g$.

L'équation (4) peut donc bien s'interpréter, en accord avec nos données, comme une diminution de la résistance aux transferts de masse aux grandes vitesses du gaz vecteur. Toutefois, l'application de cette formule aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus ne peut se faire qu'après l'application des corrections nécessaires pour tenir compte de la décompression du gaz vecteur.

II. Relation entre H Local et $\bar{H}$ Moyen

Dans le calcul de toutes les contributions à la hauteur équivalente à un plateau théorique, on est conduit à faire intervenir la vitesse du gaz vecteur sous forme de la vitesse moyenne $\bar{u}$ ou de la vitesse de sortie u_s. Autrement dit, la théorie nous conduit à prévoir la valeur locale d'une grandeur H, alors que seule une valeur moyenne $\bar{H}$ de cette grandeur est accessible à l'expérience. Il faut donc chercher à établir une relation entre H local et $\bar{H}$.

* Cette moyenne est calculée pour une section donnée de la colonne, sur l'ensemble de cette section. La vitesse moyenne figurant dans les équations 3 et 4 est donc la vitesse locale, telle que nous l'utiliserons par la suite et non la vitesse moyenne $\bar{u}$.

La valeur locale de H est définie comme le coefficient de proportionnalité entre l'augmentation de variance de la bande de soluté et l'élément de longueur parcourue:

$$H = \frac{d\sigma^2}{dl} \qquad (10)$$

La valeur moyenne $\bar{H}$ étant donnée par la formule:

$$\bar{H} = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{1}{L}\int_0^L d\sigma^2 = \frac{\int_0^L H\,dl}{\int_0^L dl} \qquad (11)$$

$\bar{H}$ est la valeur moyenne de H calculée sur la longueur de la colonne. La valeur locale de H va être donnée par une équation du type de l'équation de *Van Deemter* modifiée pour tenir compte de l'équation (4):

$$H = \frac{B}{u} + C'_g\,u + \frac{Ku}{D_g + 0{,}24\,d_p u} + C_l\,u \qquad (12)$$

Dans cette équation $B = 2\gamma D_g$ représente les contributions de la diffusion axiale, C'_g la contribution de la résistance au transfert de masse en phase gazeuse par diffusion dans le gaz immobile contenu à l'intérieur des particules, C_l la contribution de la résistance au transfert de masse en phase liquide. C'_g et C_l sont inversement proportionnels aux coefficients de diffusion en phases gazeuse et liquide respectivement. L'un des résultats les plus sûrs de la théorie cinétique des gaz est que D_g est inversement proportionnel à la pression. Il en résulte que les trois premiers termes de l'équation (12), fonctions de $\frac{u}{Dg}$ sont indépendants de la pression, et restent constants tout le long de la colonne. Seul le terme C_l u croît avec u de l'entrée à la sortie de la colonne.

Au terme d'un calcul assez long et complexe *Giddings* [14] a montré que la solution de l'équation (11) compte tenu de la relation (12) entre H et u était donnée par:

$$\bar{H} = \left[\frac{B}{u_s} + C'_g\,u_s + \frac{K\,u_s}{D_g + 0{,}24\,d_p\,u_s}\right] f + C_l\,j\,u_s \qquad (13)$$

avec:

$$f = \frac{9}{8}\,\frac{(P^4-1)\,(P^2-1)}{(P^3-1)^2}$$

$$j = \frac{3}{2}\,\frac{P^2-1}{P^3-1}$$

Alors que j, qui se trouve être égal au facteur de *James* et *Martin*, décroît de 1 à 0 lorsque P augmente indéfiniment à partir de 1, f croît seulement de 1 à $\frac{9}{8} = 1{,}125$ ce qui est assez faible et explique pourquoi il est souvent possible de remplacer f par 1. Toutefois, dans le cas de nos mesures, en raison de la précision obtenue, cette correction est pleinement justifiée.

Lorque l'on augmente le débit dans la colonne, la pression en tête de colonne augmente et j diminue, de même que C_l j. Si la résistance au transfert de masse en phase liquide prédomine, la branche asymptotique de la courbe de variation de $\bar{H}$ (u_s) présente une courbure accentuée vers l'axe des u, qui ne doit évidemment pas être confondue avec celle due à la complexité des phénomènes de diffusion en phase gazeuse mobile et qui sont interprétés par la théorie couplée. Ce point doit être discuté dans toute interprétation théorique de résultats expérimentaux.

Lorsque C_l est faible, la courbure correspondante passe inaperçue en raison des erreurs de mesure. C'est souvent le cas, en particulier avec les colonnes capillaires où ce phénomène est le seul à expliquer une courbure éventuelle de la courbe $\bar{H}$ (u_s).

Dans l'équation (13) P est une fonction implicite de u_s par l'intermédiaire de l'équation:

$$u_s = \frac{k\,ps}{2\,\eta\,L}\,(P^2-1) \qquad (14)$$

On voit donc que les variations avec u_s de la grandeur moyenne $\bar{H}$, seule accessible à la mesure, n'ont plus rien de la belle simplicité de l'équation classique de *Van Deemter.* La complexité de l'équation (13) est d'ailleurs telle qu'une longue élaboration des résultats expérimentaux est nécessaire pour déterminer les valeurs correctes des constantes qui y figurent.

III. Methodes theoriques d'interpretation des resultats experimentaux

A partir de la connaissance des valeurs de $\bar{H}$ pour un certain nombre de valeurs de la vitesse de sortie du gaz vecteur, on peut déterminer successivement la valeur du coefficient de résistance au transfert de masse en phase gazeuse et la constante de couplage K. Pour obtenir les valeurs de ces trois coefficients avec une précision suffisante, il faut toutefois que les mesures de $\bar{H}$ et u_s soient assez nombreuses et aient été faites avec une erreur assez faible, ce qui est le cas de nos résultats.

1. Determination du coefficient de resistance au transfert de masse en phase liquide par la methode de Giddings [15]

Nous avons montré plus haut que la hauteur moyenne équivalent à un plateau théorique $\bar{H}$, calculée à partir du signal d'élution pouvait se mettre sous la forme donée par l'équation (13) et qui peut être décrite comme suit:

$$\bar{H} = H_g\,f + C_l\,j\,u_s \qquad (15)$$

où H_g est la fraction de H local qui ne dépend que du débit massique du gaz vecteur au travers de la colonne

(produit p u), et non de la vitesse locale. Cette expression rend compte en partie de la courbure de la branche infinie de la courbe $\overline{H}$ (u_s) vers l'axe des u_s, courbure résultant de la décompression du gaz vecteur.

Il convient donc dans un premier temps de déterminer C_l et H_g. Plusieurs méthodes de calcul ont été proposées; celle qui pour nous s'est révélée la meilleure à l'usage est due à *Giddings* et *Schettler* [15]. Comme toutes les autres méthodes, elle nécessite deux séries de mesures de $\overline{H}$ en fonction de u_s, faites avec deux gaz vecteurs différents, puisqu'il y a deux inconnues à déterminer. Pour avoir une meilleure précision, on choisit deux gaz vecteurs ayant des coefficients de diffusion nettement différents: l'un sera l'hydrogène ou l'hélium et l'autre l'argon, l'azote ou le gaz carbonique.

Pour chaque valeur de u_s on connait en outre la pression d'entrée et la pression de sortie de la colonne, d'où les valeurs de P, de f et de j.

Comme le montre l'équation [13] H_g dépend seulement de $\frac{u_s}{Dg}$ en désignant à présent par D_g la valeur du coefficient de diffusion à la pression p_s. On fera donc le changement de variable:

$$x = \frac{u_s}{D_g}$$

pour les deux courbes correspondant chacune à l'un des gaz vecteurs. Pour une valeur donnée de x, les deux valeurs correspondantes de H_g seront égales. On peut alors écrire l'équation [13] pour les deux gaz vecteurs:

$$\frac{\overline{H}}{f}(H_2) = H_g(H_2) + \frac{C_l\, j\, D_g\, x}{f}(H_2) \qquad (16)$$

$$\frac{\overline{H}}{f}(A) = H_g(A) + \frac{C_l\, j\, D_g\, x}{f}(A) \qquad (16')$$

Les termes H_g (H_2) et H_g (A) étant identiques, si l'on retranche ces deux équations membre à membre, on obtient:

$$\frac{\overline{H}}{f}(H_2) - \frac{\overline{H}}{f}(A) = \left(\frac{j\,D_g}{f}(H_2) - \frac{j\,D_g}{f}(A)\right) C_l\, x \qquad (17)$$

Par conséquent, on a:

$$C_l = \frac{\Delta\left(\frac{\overline{H}}{f}\right)}{x\,\Delta\left(\frac{j\,Dg}{f}\right)} \qquad (18)$$

où Δ ($\overline{H}$/f) et Δ (j D_g/f) sont les différences, pour une même valeur de $x = u_s/D_g$, entre les valeurs prises respectivement par $\overline{H}$/f et par j D_g/f pour les deux gaz vecteurs.

Pratiquement, on trace sur un même graphique (cf figure 1) les deux couples de courbes de variation de $\overline{H}$/f et de j D_g/f en fonction de $x = u_s/D_g$ correspondant aux deux gaz vecteurs utilisés. C_l est alors donné par:

$$C_l = \frac{\overline{AB}}{x\ \overline{CD}} \qquad (18')$$

En utilisant la formule (18′), on peut déterminer aisément le coefficient de résistance au transfert de masse en phase liquide pour un certain nombre de valeurs de la vitesse de sortie. Les valeurs obtenues à partir de la figure 1 sont rassemblées dans le tableau 1, ainsi que celles obtenues de

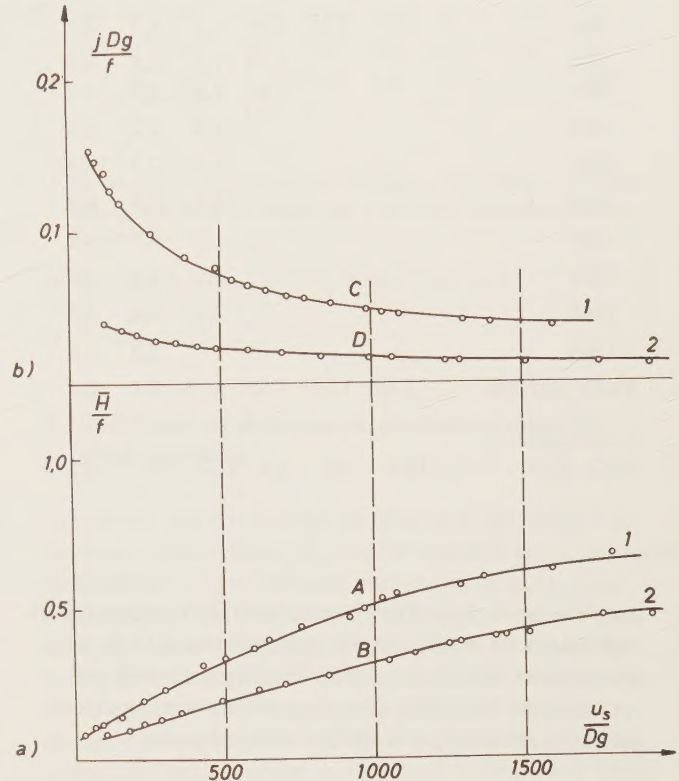


Fig. 1

Example of the determination of the coefficient of resistance to mass transfer in the liquid phase.

a) Plot of $\frac{j D_g}{f}$ versus u_s/D_g

b) Plot of $\frac{\overline{H}}{f}$ vs $\frac{u_s}{D_g}$

Curves 1 are obtained with hydrogen carrier gas, curves 2 with nitrogen, solute n. heptane, 50 °C. Column n °7.

Beispiel für die Bestimmung des Widerstandskoeffizienten vom Massenübergang in die flüssige Phase.

a) Darstellung von jD_g/f als Funktion von u_s/D_g

b) Darstellung von $\overline{H}/f$ als Funktion von u_s/D_g

Kurve 1 wurde mit Wasserstoff, Kurve 2 mit Stickstoff als Trägergas erhalten. Substanz: n-Heptan, 50 °C. Kapillare Nr. 7.

Exemple de détermination du coefficient de résistance au transfert de masse en phase liquide:

a) variations de jD_g/f avec u_s/D_g

b) variations de $\overline{H}/f$ avec u_s/D_g

1. -Résultats obtenus en utilisant l'hydrogène comme gaz vecteur
2. -Résultats obtenus avec l'azote comme gaz vecteur

Soluté n. heptane à 50 °C Colonne n °7

Tableau 1
Coefficients de transferts de masse en phase liquide
C_l (*Giddings*) (ms)

$\frac{u}{j D_g}$ \ n° de la colonne	2	3	4 c	5	6	7
200	1,2	1,0	1,6	1,2	1,9	4,8
300	1,5	1,0	1,7	1,1	1,5	5,3
400	1,46	1,0	1,6	1,1	1,9	5,1
500	1,6	1,1	1,5	1,1	1,6	5,4
600	1,5	1,1	1,5	1,1	1,7	5,7
700			1,55	1,2	1,9	6,1
800			1,6	1,1	2,0	6,0
900				1,2	2,1	6,0
1000				1,3	2,3	6,1
1100				1,4	2,5	6,2
1200				1,5	2,5	5,7
1300				1,5	2,4	5,7
1400				1,5	2,4	5,5
1500					2,3	5,6
Valeur moyenne C_l	1,45	1,033	1,58	1,25	2,1	5,7
Ecart-type relatif σ (C_l %)	10,4	3,3	4,4	13,2	15	8,8

Ainsi que l'a montré *Littlewood* [4], le coefficient λ est égal à 0,24 dp.

Les expériences faites par *Knox* et *McLaren* [16] ont confirmé que le coefficient B est égal à $2\,\gamma\,D_g$; γ est une constante dépendant de la tortuosité du milieu, comprise entre 0,6 et 0,7 pour des colonnes classiques. Dans la plupart des expériences que nous avons effectuées, seul le comportement de la colonne aux grandes vitesses est important: le terme B est alors négligeable et nous n'avons pas toujours cherché à le mesurer avec précision. Dans certains cas, au contraire, nous nous sommes attachés à déterminer la valeur de γ en mesurant, comme il est évidemment nécessaire, $\overline{H}$ à des valeurs de u_s très inférieures à la valeur optimum. Nous avons alors toujours trouvé des valeurs de γ voisines de 0,75 (Cf Tableau 9, réf. [2]). Aussi, dans l'exploitation ultérieure des résultats avons-nous arbitrairement admis que γ était toujours égal à 0,75. Cette valeur, supérieure à celle de *Knox* et *McLaren*, s'explique par la densité de remplissage plus faible des colonnes capillaires remplies. Ce facteur est en effet le seul qui puisse modifier γ. Comme par ailleurs, γ est borné supérieurement par la valeur 1, atteinte seulement dans le cas des colonnes capillaires, l'erreur faite sur ce terme reste faible et absolument négligeable aux grandes vitesses du gaz vecteur.

la même façon pour d'autres colonnes. On voit que l'écart-type relatif est le plus souvent très inférieur à 15 %, ce qui est assez satisfaisant. On ne décèle pas de variation systématique des écarts avec x, ce qui est très important parce que nécessaire à la validité de la méthode.

En utilisant la valeur de C_l ainsi déterminée, il est facile de calculer H_g pour chaque valeur de u_s et de $\overline{H}$:

$$H_g = \frac{\overline{H} - C_l\, j\, u_s}{f} \qquad (19)$$

Il serait alors possible de faire subir aux valeurs de H le traitement des moindres carrés qui a été décrit dans un mémoire antérieur [2]. Toutefois, ainsi que le montre la figure 2, la courbe de variation de H_g avec la vitesse linéaire du gaz vecteur n'est pas plus hyperbolique que la courbe de variations de $\overline{H}$, bien au contraire (Cf figures 4 – 6, référence [2]).

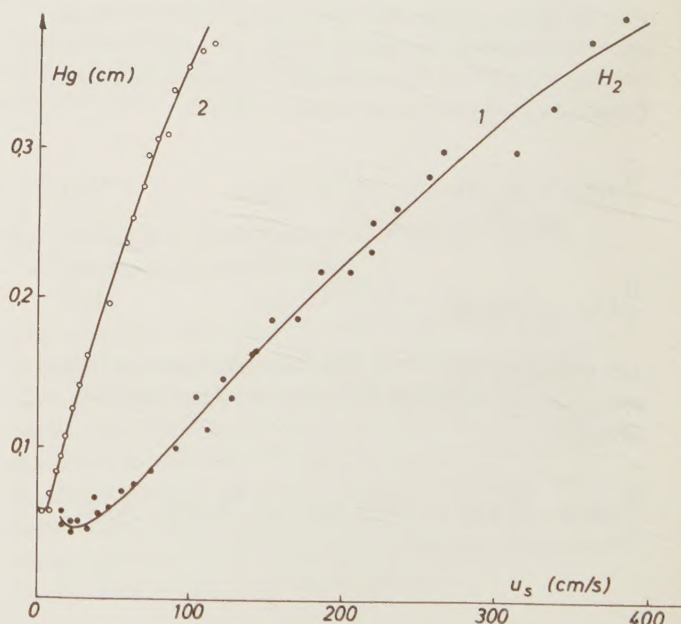


Fig. 2

Plot of H_g vs u_s. Same column as for figure 1. The H_g values were derived from the $\overline{H}$ values used for Fig. 1b, using equation 19. Curve 1 hydrogen carrier gas. Curve 2 nitrogen.

Darstellung H_g als Funktion von u_s. Gleiche Kapillare wie für Fig. 1. Die H_g-Werte wurden nach Gl. 19 aus den für Fig. 1b benutzten $\overline{H}$-Werten abgeleitet. Trägergas: Kurve 1 Wasserstoff, Kurve 2 Stickstoff.

Variation de H_g avec u_s. Même colonne que pour la figure 1. Les valeurs de H_g résultent des valeurs de $\overline{H}$ utilisées pour la figure 1b (équation 19) Courbe 1 hydrogène gaz vecteur 2, azote gaz vecteur.

2. Determination du coefficient de resistance au transfert de masse en phase gazeuse et du coefficient de couplage.

La méthode de calcul indiquée ci-dessus nous permet de calculer H_g qui, selon l'équation (13), est égal à:

$$H_g = \frac{B}{u_s} + C_g'\, u_s + \frac{K\, u_s}{D_g + \lambda u_s} \qquad (20)$$

Si l'on pose $B = 1{,}5\ D_g$, l'équation (20) peut être écrite: (21)

$$(H_g - \frac{1{,}5\ D_g}{u_s})\ (\frac{D_g}{u_s} + 0{,}24\ d_p) = K + C'_g\ D_g + 0{,}24\ d_p C'_g u_s$$

Le premier membre de cette équation peut être calculé aisément pour toute valeur de u_s car nous connaissons le coefficient de diffusion en phase gazeuse D_g, le diamètre moyen des particules d_p et nous avons préalablement calculé H_g.

En portant les valeurs de l'expression ainsi obtenue en fonction de u_s on obtient une droite dont la pente est égale à $0{,}24\ d_p C'_g$ et dont l'ordonnée à l'origine est égale à $D_g C'_g + K$. Il est facile d'en déduire C'_g et K. La figure 3 montre l'exemple d'un tel graphique. On constate que les points obtenus aux vitesses supérieures à 40 cm/s sont parfaitement alignés, ce qui justifie le choix de la valeur 0,24 pour la constante du coefficient de la diffusion apparente (équation 3). Un écart apparaît aux vitesses inférieures, devenant d'autant plus important que la vitesse est plus réduite. Il est dû à l'approximation faite en remplaçant B par $1{,}5\ D_g$, mais il ne fausse pas la détermination des constantes C'_g et K.

IV. Etude des causes d'élargissement des pics dans les colonnes capillaires remplies. Interprétation des résultats expérimentaux par la théorie du couplage.

On donne Tableau 2 les résultats des calculs exposés ci-dessus pour les différentes colonnes étudiées qui sont les mêmes que celles décrites dans un mémoire antérieur [2], les résultats expérimentaux utilisés étant les mêmes, on trouvera dans ce tableau les valeurs des coefficients de résistance aux transferts de masse en phase liquide et en phase gazeuse et de la constante de couplage.

Tableau 2

Coefficient de résistance aux transferts de masse en phase gazeuse et liquide (G'_g et C_l) et coefficient de couplage (K)

Soluté : n.heptane T = 50 °C Phase liquide : Squalane

Nr. Col.	d_p (µ)	k'	C_l (ms)	2) d_f (µ)	C'_g (ms)		$C'_g(N_2)$	K (10^{-5} cm²)	
					H_2	N_2	$C'_g(H_2)$	H_2	N_2
2	90	2,2	1,6	0,86	0,160	0,505	3,2	7	9
3	110	2,05	1,05	0,66	0,200	0,836	4,2	18	24
4c	140	2,2	1,6	0,86	0,460	1,45	3,2	23	34
5	140	8,5	1,2	1,1	0,910	2,4	2,7	19	33
6	140	18	2,5	2,24	0,606	2,38	3,9	13	20
7	140	36	5,0	4,2	0,817	3,06	3,7	16	21
9 1)		2,3	0,87	0,28 3)	0,19	0,80	4,2		0,0
				1,64					

1) La colonne 9 est une colonne capillaire. Les valeurs correspondantes ont été déterminées par la méthode classique (Réf (2), Tableau 8).

2) $d_f = (1 + k') \sqrt{\frac{C_l D_l}{k'}}$ $D_l = 10^{-6}$ cm²/sec.

3) Cf infra § IV – 2°)

1. Coefficient de résistance au transfert de masse en phase liquide C_l

Les valeurs des coefficients de résistance au transfert de masse en phase liquide, C_l, ont été calculées par la méthode de *Giddings* [15] en utilisant des valeurs de u_s/D_g comprises entre 250 et 1500 cm^{-1}. Notons à ce propos que dans ses travaux, *Giddings* n'a pas mesuré de valeurs de u_s/D_g dépassant 80 cm^{-1} et que les expériences de *Littlewood* ont couvert le domaine 0 – 500 cm^{-1}. Dans le domaine utilisé ici, les résultats obtenus sont normalement plus précis puisque les termes de résistance au transfert de masse prennent une valeur prédominante à grande vitesse.

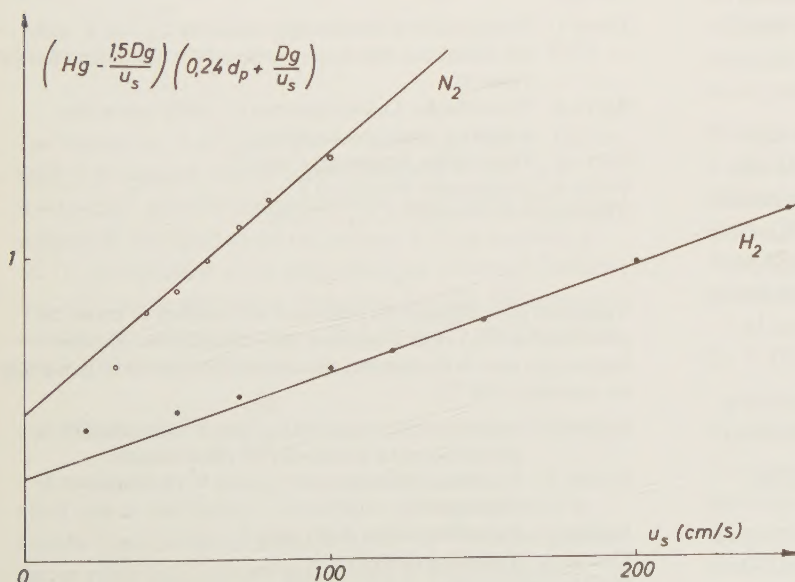


Fig. 3

Derivation of C'_g and K. Plot of $(H_g - 1{,}5\ D_g/u_s)$ $(0{,}24\ d + D_g/u_s)$ versus u_s. Same column as for Fig. 1. n-heptane, 50 °C.

Ableitung con C'_g und K. Darstellung von $[H_g - (1{,}5\ D_g/u_s)]\ [0{,}24\ dp + (D_g/u_s)]$ als Funktion von u_s. Gleiche Kapillare wie für Fig. 1. Substanz: n-Heptan, 50 °C.

Détermination de C'_g et K. Variation de $[H_g - (1{,}5\ D_g/u_s)]\ [0{,}24\ dp + (D_g/u_s)]$ en fonction de u_s. Même colonne que pour la figure 1. n.-heptane à 50 °C.

L'étude statistique de la contribution de la résistance au transfert de masse en phase liquide (7) conduit à prévoir la valeur suivante pour le coefficient correspondant:

$$C_l = R(1-R)\, d_f^2/D_l = \frac{k'}{(1+k')^2}\; \frac{d_f^2}{D_l} \qquad (22)$$

R étant égal au rapport des vitesses du gaz vecteur et du soluté dans la colonne. On sait que $R = \frac{1}{1+k'}$ (7).

Connaissant les valeurs du coefficient de capacité k′ pour les diverses colonnes, nous avons calculé l'épaisseur moyenne du film de phase liquide en supposant pour D_l la valeur approchée plausible de 10^{-6} $cm^2/sec.$ (7). Les résultats obtenus (Tableau 2) sont en excellent accord avec la théorie:

- Les trois premières colonnes, qui ont des coefficients de capacité très voisins, ont des épaisseurs moyennes de phase liquide à peu près identiques. Ces colonnes ne diffèrent que par la granulométrie moyenne des particules, il est donc normal qu'à taux d'imprégnation semblable on obtienne des épaisseurs moyennes de phase liquide très voisines, la surface spécifique des particules et la densité de remplissage restant les mêmes.
- Pour les colonnes 5 à 7 qui ont été obtenues à partir de solutions d'imprégnation de concentrations croissantes, on calcule des valeurs de l'épaisseur moyenne du film de phase liquide qui augmentent proportionnellement à k′. Pour les colonnes moins chargées en phase, cette proportionnalité n'est toutefois plus vérifiée et les valeurs de d_f diminuent beaucoup moins vite que k′, semblant tendre vers une limite.

La figure 4 montre la variation de C_l et de d_f avec la teneur en squalane des colonnes. Les résultats sont en bon accord avec les prévisions de la théorie, sauf pour la colonne la moins imprégnée, pour laquelle le film de squalane a une épaisseur moyenne trop élevée (courbe 4). Cette épaisseur semble tendre vers une valeur limite voisine de 0,6 μ, valeur assez élevée, mais inférieure à celle observée pour la colonne capillaire. Ceci est en accord avec ce que l'on sait de la structure du dépôt de phase liquide sur le support (17).

La phase liquide ne constitue pas un film régulier mais un réseau de goutelettes disposées sur la surface du support occupant d'abord les pores les plus fins et un certain nombre de points de la surface d'énergie élevée. Il est normal qu'au dessous d'une certaine teneur, les dimensions moyennes des goutelettes telles qu'elles sont mesurées ne diminuent plus, mais que ce soit leur nombre, donc la densité de ces gouttelettes, qui décroisse.

Si le film de phase liquide était homogène et d'épaisseur proportionnelle à la quantité de phase liquide, on aurait $d_f = \frac{V_l}{S}$ et on pourrait transformer l'équation 22 en:

$$C_l = \frac{k'^3}{(1+k')^2}\; \frac{V_g{}^2}{S^2\, K^2\, D_l} \qquad (23)$$

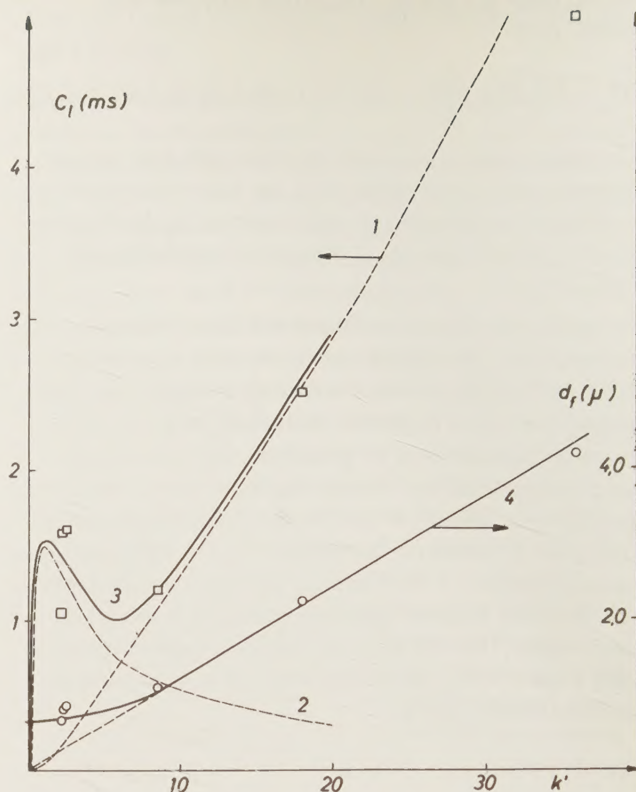


Fig. 4

Variations of the coefficient of resistance to mass-transfer in the liquid phase (C_l) and of the average film thickness (d_f) with the column capacity factor (k′). Solute n-heptane; 50 °C, Squalane.

Curve 1: Theoretical variations of C_l with k assuming d_f proportional to the amount of liquid phase.
Curve 2: Theoretical variations of C_l with k′ assuming a constant d_f.
Curve 3: Actual variations of C_l,
Curve 4: Variations of d_f with k′
Experimental points: □ C_l ○ d_f

Änderungen des Widerstandskoeffizienten vom Massenübergang in die flüssige Phase (C_l) und der durchschnittlichen Filmdicke (d_f) mit dem Kapazitätsfaktor (k′). Substanz: n-Heptan; 50 °C, Squalan.

Kurve 1: Theoretische Abweichungen zwischen C_1 und k′ unter der Annahme, daß d_f proportional der Menge an flüssiger Phase ist.
Kurve 2: Theoretische Änderungen von C_1 mit k′ unter der Annahme eines konstanten d_f.
Kurve 3: Tatsächliche Änderungen von C_1.
Kurve 4: Änderungen von d_f mit k′.
Experimentelle Punkte: □ C_1, ○ d_f

Variations du coefficient de résistance au transfert de masse en phase liquide (C_1) et de l'épaisseur moyenne du film de phase liquide (d_f) avec le facteur de capacité des colonnes (k′). n. heptane sur squalane à 50 °C.

Courbe 1: Variations théoriques de C_1 avec k′ en supposant d_f proportionnel à la quantité de phase liquide.
Courbe 2: Variations théoriques de C_1 avec k′ en supposant d_f constant.
Courbe 3: Variations réelles de C_1 avec k′
Courbe 4: Variations de d_f avec k′
Points expérimentaux: □ C_1 ○ d_f.

en désignant par K le coefficient de partage et par S la surface totale du Chromosorb P contenu dans la colonne.

En effet, on a: $k' = K \frac{V_l}{V_g}$. Le second terme de l'équation 23 est indépendant de k'. Aussi dans cette hypothése C_l devrait varier proportionnellement à $\frac{k'^3}{(1+k')^2}$. La courbe 1 (figure 4) montre cette loi de variation en choisissant le coefficient numérique de façon à représenter au mieux les résultats expérimentaux. On voit que cette loi est satisfaisante aux valeurs élevées de k' ($k' > 8$).

Aux valeurs inférieures, l'écart devient très important. En effet, nous avons vu que les valeurs calculées pour d_f semblent tendre vers une limite pour les faibles quantités de phase stationnaire. Si d_f était constant, C_l varierait proportionnellement à $\frac{k'}{(1+k')^2}$ (équation 22). La courbe 2 (figure 4) représente cette loi de variation après ajustement du coefficient numérique pour représenter convenablement les résultats obtenus dans ce domaine. Cette loi semble acceptable aux faibles valeurs de k' ($k' < 3$). Dans le domaine intermédiaire il y a passage progressif d'une loi à l'autre, comme indiqué par la courbe 3 (figure 4).

On peut également chercher à calculer le coefficient numérique de l'équation 23 pour savoir si l'équation 22 permet d'obtenir non seulement une relation correcte entre C_l et k', mais également des valeurs numériques satisfaisantes.

La surface totale du Chromosorb P contenu dans la colonne peut être estimée approximativement à partir de sa surface spécifique A (19), de sa densité apparente ρ (19) et de la densité de remplissage (environ 0,8):

$$S = 0{,}8\, A\, \rho\, V_c \qquad (24)$$

en désignant par V_c le volume géométrique de la colonne. Ce volume n'est pas très différent du volume gazeux de la colonne V_g. Nous admettrons en première approximation: $V_g = 0{,}8\, V_c$, ce qui ne saurait être erronné de plus de 10 %. Dans ces conditions, on a:

$$C_l = \frac{1}{A^2 \rho^2 K^2 D_l} \; \frac{k'^3}{(1+k')^2} \qquad (25)$$

Les valeurs de A et ρ ont été mesurées par *Baker, Lee* et *Wall* [19] qui ont trouvé respectivement 4,8 m^2/g et 0,40 g/cm^3 pour le Chromosorb R, assimilable au Chromosorb P. Le coefficient de partage K du n.heptane à 50 °C sur squalane a été déterminé par *Desty* et *Goldup* [20] qui ont trouvé une valeur moyenne de 420. En adoptant comme ces auteurs la valeur de 1,56 10^{-6} cm^2/sec pour le coefficient de diffusion, on trouve:

$$C_l = 0{,}24 \; 10^{-3} \; \frac{k'^3}{(1+k')^2} \qquad (25bis)$$

alors que le coefficient numérique correspondant à la courbe 1 sur la figure 4 est de $0{,}16 \cdot 10^{-3}$. Cette concordance entre les résultats théoriques et expérimentaux paraît excellente, si l'on tient compte des approximations faites, surtout en ce qui concerne le coefficient de diffusion en phase liquide.

La valeur choisie pour le coefficient de diffusion en phase liquide $1{,}56 \cdot 10^{-6}$ cm^2/sec, est, en effet, arbitraire quoique l'ordre de grandeur soit correct [7,17]. Ceci n'enlève rien aux conclusions tirées des valeurs relatives des d_f puisque celles-ci sont tous proportionnels à $\sqrt{D_l}$.

2. Détermination de l'épaisseur moyenne réelle de phase stationnaire dans la colonne capillaire

On sait (21) que d_f, épaisseur moyenne du film de phase liquide, est donné par:

$$d_f = \frac{k' r_o}{2K} \qquad (26)$$

où r_o est le rayon du capillaire, K le coefficient de partage et k' le facteur de capacité. Dans le cas de la colonne n° 9, cette formule donne:

$$d_f = 0{,}28 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

K = 420 pour le n-heptane (20). Cette valeur est du même ordre que celles trouvées dans la littérature pour de bonnes colonnes capillaires [20,21], valeurs comprises entre 0,1 et 1 μ. Ce calcul suppose, ce qui est physiquement incorrect, comme nous l'avons vu ci-dessus à propos des colonnes remplies, que la phase liquide constitue un film d'épaisseur uniforme sur la paroi du tube. On peut, en effet, introduire cette valeur de d_f dans l'équation de *Golay* [22], ainsi que les autres paramètres connus de la colonne, ce qui permet de calculer $\bar{H}$ pour différentes valeurs de k'. Nous avons ainsi déterminé la courbe théorique de variations: $\bar{H} = f(k')$ pour une valeur de u_s égale à 40 cm/sec (figure 5a, courbe 2). Cette courbe ne coincide pas avec la courbe 1 obtenue expérimentalement à partir d'hydrocarbures normaux, pour la même vitesse du gaz vecteur. La résistance au transfert de masse en phase liquide est plus importante que prévu, car cet effet ne peut pas être imputé à la résistance au transfert de masse en phase gazeuse qui suit parfaitement les variations prévues par l'équation de *Golay* [20 – 22].

Nous avons tracé (courbe 3, figure 5) les variations avec k' de $(1+k')^2 / k' (\bar{H}_1 - \bar{H}_2)$, $(\bar{H}_1 - \bar{H}_2)$ désignant la différence entre les valeurs mesurées $\bar{H}_1$, et calculées $\bar{H}_2$ de H. Cette courbe tend vers une limite qui est voisine de 0,45, le terme de résistance au transfert de masse en phase liquide a donc pour valeur:

$$C_l = \left(0{,}45 + \frac{d_f^{\circ 2}}{D_l}\right) \frac{k'}{(1+k')^2} \qquad (27)$$

d_f° désignant la valeur calculée par la formule (26) ci-dessus.

Compte tenu de la variation de D_l avec la masse moléculaire des hydrocarbures normaux (23) et donc avec k', on peut en déduire la valeur moyenne de d_f. On trouve alors 1,64 μ.

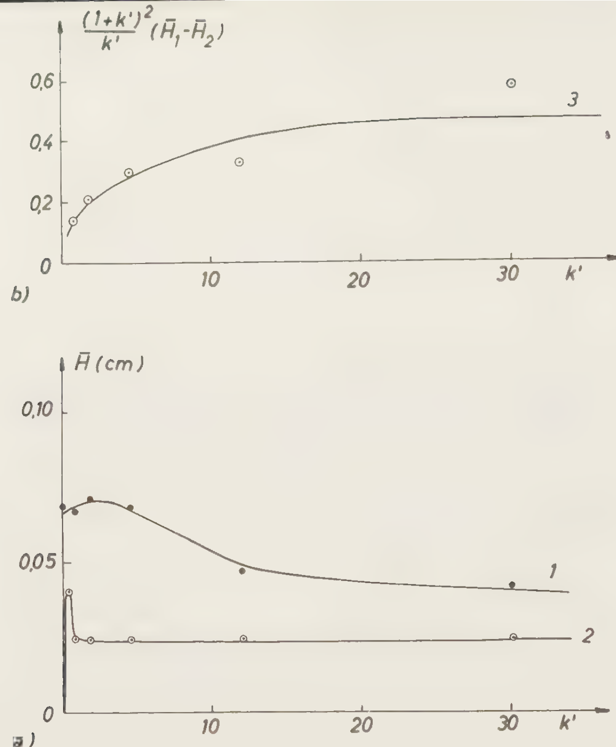


Fig. 5

Variations of the efficiency of the capillary column (n °9) with the column capacity factor. Solutes: n-alkanes. Carrier gas: hydrogen 40 cm/s.

Curve 1: Experimental results.
Curve 2: Theoretical curve derived from the Golay equation assuming d_f = 0,28 μ (uniform film thickness).
Curve 3: Variation of the difference and determination of the „effective" film thickness.

Änderungen der Trennwirksamkeit einer Kapillare (Nr. 9) als Funktion des Kapazitätsfaktors. Substanz: n-Alkane. Trägergas: Wasserstoff 40 cm/s.

Kurve 1: Experimentelle Ergebnisse.
Kurve 2: Nach der Golay-Gleichung abgeleitete theoretische Kurve unter der Voraussetzung einer einheitlichen Filmdicke von d_f = 0,28 μ.
Kurve 3: Änderung der Differenz und Bestimmung der „effektiven" Filmdicke.

Variations de l'efficacité de la colonne capillaire n °9 avec le facteur de capacité. Solutés: hydrocarbures normaux. 50 °C. Gaz vecteur: hydrogène 40 cm/s.

1. courbe expérimentale moyenne.
2. courbe théorique déduite de la formule de Golay avec d_f = 0,28 μ (film uniforme)
3. variation de l'écart et détermination de d_f effectif.

Cette valeur est beaucoup plus élevée que la précédente, et environ double de celle obtenue pour les colonnes capillaires remplies les moins chargées. Elle doit s'interpréter comme suit: en raison de l'hétérogénéité de la surface métallique, un film de 0,30 μ d'épaisseur ne serait pas stable. Il se fragmente en un réseau de gouttelettes dont la dimension moyenne est de 1,64 μ, créant ainsi une résistance aux transferts de masse par diffusion en phase liquide plus importante que celle que l'on observerait pour un film d'épaisseur constante. Ceci est en accord avec un certain nombre d'observations antérieures [17,21].

Un des avantages des colonnes capillaires remplies est donc que la présence du support permet d'obtenir un réseau de gouttelettes d'épaisseur moyenne plus faible.

3. Coefficient de resistance au transfert de masse en phase gazeuse C'_g.

Le tableau 2 donne les valeurs du coefficient de résistance auxtransferts de masse en phase gazeuse (C'_g) pour différentes colonnes, telles qu'elles ont été calculées à partir des valeurs de $\bar{H}$ mesurées avec deux gaz vecteurs: l'azote et l'hydrogène. Pour les résultats obtenus avec chaque gaz, en effet, on a calculé H_g et déterminé indépendemment les valeurs de C'_g et de K.

On constate, ainsi que le prévoit la théorie, que le coefficient C'_g augmente comme le carré du diamètre moyen des particules pour des colonnes ayant même facteur de capacité k′ (figure 6).

Le tableau 2 donne également le rapport des valeurs des coefficients de résistance au transfert de masse en phase gazeuse dans les deux gaz vecteurs utilisés ici, azote et hydrogène; d'après la théorie, ce rapport doit être égal à l'inverse du rapport des coefficients de diffusion en phase gazeuse correspondant, soit 4,2 (Cf Réf [2] Tableau 6).

En fait, ce rapport varie entre 2,6 et 4,2. Cet écart relativement important est en grande partie dû à la précision assez faible des valeurs obtenues avec l'hydrogène: la diffusion du soluté dans le gaz contenu à l'intérieur des particules est extrêmement rapide et le terme $C_g(H_2)$ est toujours nettement inférieur à une milliseconde, il peut même atteindre 0,1 milliseconde, comme c'est le cas pour la colonne 2. Dans ces conditions la mesure est entachée d'une erreur importante, ce qui explique pourquoi les valeurs trouvées diffèrent assez sensiblement du rapport des coefficients de diffusion en phase gazeuse.

Toutefois, les valeurs de C'_g ayant été calculées indépendemment pour les deux gaz vecteurs, l'accord entre ces valeurs, en dépit des nombreuses erreurs possibles, doit être considéré comme satisfaisant.

Le coefficient C'_g augmente assez peu avec le taux d'imprégnation et donc avec les valeurs de k′, et semble tendre vers une limite. Si l'on admet que les valeurs obtenues avec l'azote comme gaz vecteur sont les plus correctes, on peut calculer la valeur du produit $C_g D_g / d_p^2$ correspondant à chaque colonne (tableau3). On voit que les valeurs obtenues varient très peu avec k′, excluant toute relation de proportionnalité entre C_g et k′ ou 1 + k′ ou

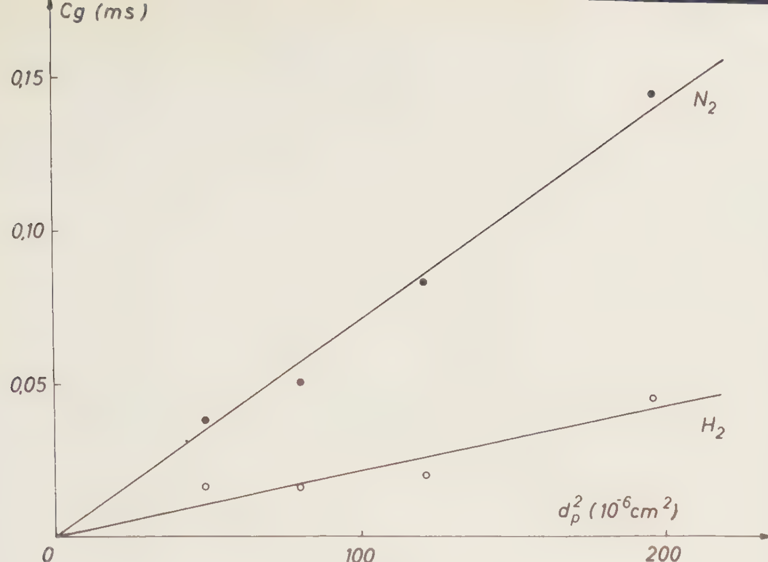


Fig. 6

Variations of the coefficient of resistance to mass transfer in the immobile gas phase (C_g') with the average particle diameter. n-heptane; 50 °C; Squalane. The ratio of the two slopes is 3.5.

Änderungen des Widerstandskoeffizienten vom Massenübergang in die unbewegte Gasphase (C_g') mit dem durchschnittlichen Teilchendurchmesser. Substanz: n-Heptan; 50 °C, Squalan. Das Verhältnis der beiden Steigungen beträgt 3,5.

Varaitions du coefficient de résistance au transfert de masse en phase gazeuse immobile (C_g') avec le diamètre moyen des particules utilisées. n.heptane sur squalane. 50 °C. Le rapport des pentes est de 3,5.

une puissance quelconque d'un de ces deux termes, en particulier $R = \frac{1}{1+k'}$. Par contre, le produit $C_g \left(\frac{1+k'}{k'}\right)^2$ est à peu près constant, ce qui conduit à l'expression suivante:

$$C_g' = 0{,}83\,(1-R)^2\,\frac{d_p^2}{D_g} \qquad (28)$$

qui, toutefois, ne saurait être acceptée sans réticences, car il n'y a aucune raison, bien au contraire, pour que C_g' soit nul pour le pic de l'air ($R = 1$). Ce résultat n'est pas non plus en accord avec les conclusions de la théorie cinétique qui prévoit une contribution en R^2 [1, 7].

4. Constante de couplage K

Les valeurs de la constante de couplage K sont également données Tableau 2. On constate qu'elles augmentent avec la granulométrie moyenne des particules. Cette augmentation est proportionnelle au carré du diamètre moyen des particules (Cf. figure 7).

Les valeurs de K obtenues à partir des mesures faites en utilisant les deux gaz vecteurs présentent un écart notable. Cet écart, en moyenne de 30 %, paraît être systématique, mais il est difficile actuellement de décider si cela doit être imputé à la faible précision des mesures faites dans le cas de l'hydrogène où l'ensemble des termes d'élargissement des bandes à grande vitesse est faible en raison de la grande valeur du coefficient de diffusion, ou si cet écart

Tableau 3

Variation de C_g' avec le facteur de capacite k' [1])

Colonne N°	d_p^2 (10^{-6} cm^2)	C_g' (ms)	$\frac{C_g' D_g}{d_p^2}$ [2])	k'	$1-R = \frac{k'}{1+k'}$	$\frac{C_g' D_g}{d_p^2 (1-R)^2}$
2	81	0,50	0,35	2,2	0,687	0,73
3	125	0,84	0,37	2,05	0,672	0,83
4c	196	1,45	0,42	2,2	0,687	0,89
5	196	2,40	0,68	8,5	0,895	0,85
6	196	2,40	0,68	18	0,947	0,76
7	196	3,10	0,89	36	0,973	0,94
Valeur moyenne						0,83
Ecart type						0,08

1) n. heptane à 50 °C.

2) D_g = 0,056 cm^2/sec (Ref (2), Tableau 6)

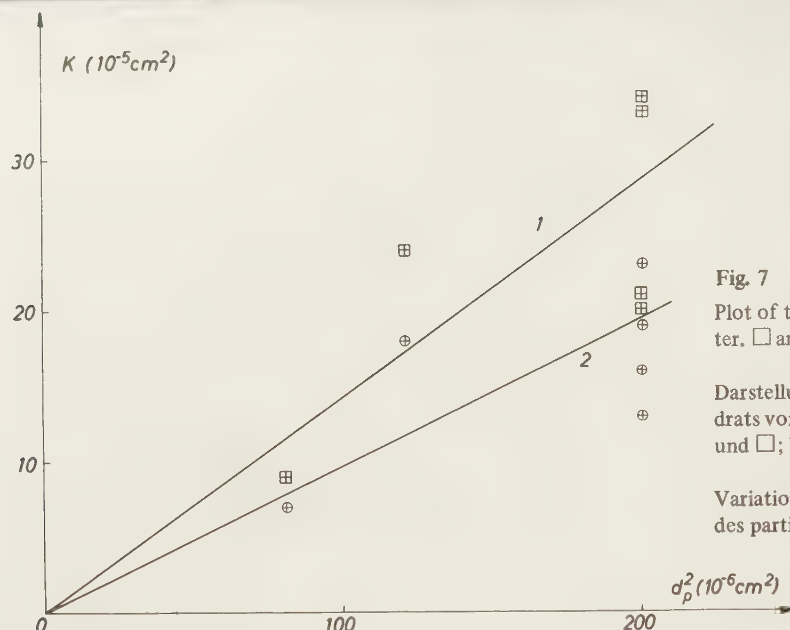


Fig. 7

Plot of the coupling constant K vs square of the particle diameter. □ and curve 1 nitrogen carrier gas. ○ and curve 2, hydrogen.

Darstellung der Kopplungskonstanten K als Funktion des Quadrats vom Teilchendurchmesser. Trägergas: Stickstoff für Kurve 1 und □; Wasserstoff für Kurve 2 und ○.

Variations de la constante de couplage (K) avec le diamètre moyen des particules: □ et courbe 1 azote; ○ et courbe 2 hydrogène.

est imputable à une cause physique qui ferait que l'effet couplé serait moins important dans le cas d'un écoulement d'hydrogène. Peut-être, puisqu'il s'agit d'un effet qui est en relation avec l'écoulement, faudrait-il y voir un effet de la viscosité du gaz, résultant de la différence de nombre de Reynolds à vitesse égale. Il est plus probable toutefois qu'il s'agit d'une erreur systématique à mettre en relation avec l'écart, lui aussi systématique, signalé ci-dessus pour les valeurs de C'_g. Ces valeurs étant en moyenne toutes trop grandes pour l'hydrogène, il est normal qu'en compensation on trouve des valeurs de K qui soient toutes trop faibles.

Le tableau 4 donne les résultats du calcul de ω et λ selon l'équation (9). Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les prévisions de la théorie (13), quoique la valeur de λ puisse paraître un peu grande, sensiblement supérieure aux estimations antérieures.

Tableau 4
Determination de ω et λ [1])

Colonnes N°	K (10^{-5} cm^2)	$d_p{}^2$ (10^{-6} cm^2)	ω
2	9	81	1,1
3	18	125	1,4
4c	23	196	1,2
5	19	196	1,0
6	13	196	0,7
7	16	196	0,8

$$\lambda = \frac{\omega}{0{,}47} = 2{,}2$$

[1]) équation (9)

En effet, selon *Giddings* [13] ω doit être compris entre 0,3 et 1,6, et probablement voisin de l'unité, ce qui est bien en accord avec les résultats du tableau 4. Il faut souligner à ce propos que le modèle théorique utilisé par *Giddings* [13] est une meilleure représentation de la section d'une colonne capillaire remplie que de celle d'une colonne remplie classique. Il est donc assez naturel de trouver un bon accord entre les résultats expérimentaux et ces prévisions théoriques. Toutefois, les variations de ω avec la rétention du composé ne sont pas en accord avec les prévisions. Le tableau 4 montre une légère tendance de ω à décroître avec R, c'est-à-dire lorsque k′ augmente: cette variation est en sens inverse de celle qui résulterait de l'équation:

$$\omega = 0{,}80\,(1 - 0{,}25\,R) \qquad (29)$$

suggérée par *Giddings* [13]. Nos résultats sont en effet assez convenablement représentés par la relation:

$$\omega = 0{,}70\,(1 + 2{,}5\,R) \qquad (30)$$

comme le montre la figure 8.

Cette variation est assez considérable, mais la relation (30) ne saurait être extrapolée en dehors du domaine de valeurs dans lequel elle a été établie ($0 < R < 0{,}32$).

Ces valeurs de ω sont à rapprocher des valeurs trouvées par *Giddings* et *Saha* [24] pour des colonnes de Chromosorb P (environ 1,0) et de celles calculées par *Giddings* [13] à partir des résultats de *Dal Nogare* et *Chiu* [25] (0,8 à 1,6). Elles sont sensiblement inférieures à celles obtenues par *Harper* et *Hammond* [26] utilisant le même support (0,9 à 10) et par *Littlewood* [4] pour la célite (1,4 à 4,5). Dans le cas des valeurs de *Littlewood*, il semble bien que ω décroisse lorsque la rétention augmente.

La valeur de λ résultant de nos expériences (2,2) est sensiblement supérieure à celles qui ont été déterminées par

Harper et *Hammond* [26] et qui sont comprises entre 0,65 et 1,5 avec une moyenne de 1,0. Elle est cependant en accord avec certaines valeurs calculées par *Giddings* [27] et qui seraient comprises entre 1,25 et 25, dans le cas de colonnes utilisées avec une phase liquide. Peut-être l'importance de λ provient-elle de la grande irrégularité du remplissage, résultant elle-même de la diminution de la densité de ce remplissage. Les différentes lignes de courant ont des trajets très variés et assez tourmentés en raison des variations très importantes et très rapides de la section moyenne de la veine gazeuse libre. Ce caractère particulier de l'écoulement pourrait expliquer une valeur de λ double des valeurs communément obtenues pour les colonnes classiques. Mais il faut aussi remarquer que l'équation

$$\omega = 0{,}47\,\lambda \qquad (9)$$

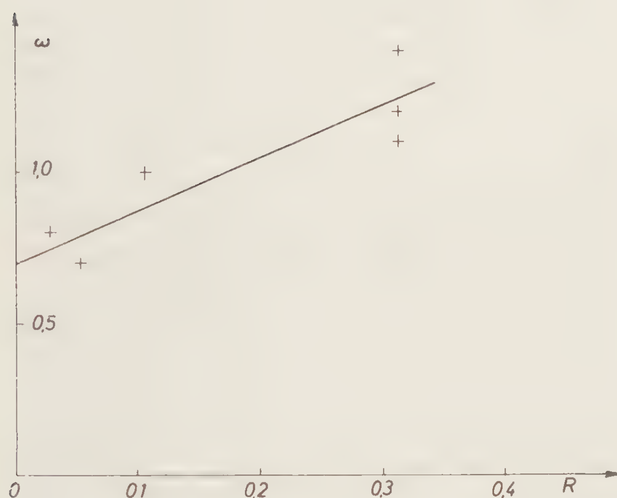


Fig. 8

Plot of ω vs $R = 1/(1+k')$

Darstellung von ω als Funktion von $R = 1/(1+k')$

Variations de ω avec $R = 1/(1+k')$ (équation 30).

impose une relation entre ω et λ faisant intervenir le facteur numérique du coefficient de diffusion apparente. Comme ce coefficient (Cf supra § I) est certainement compris entre 0,10 et 0,25, et ainsi que nos expériences l'ont montré au moins pour les colonnes capillaires remplies, assez voisin de la borne supérieure, il en résulte que λ est compris entre 10 ω et 2 ω, et assez voisin de la borne inférieure de cet intervalle. On ne doit donc pas trop s'étonner de trouver une valeur assez élevée, qui résulte simplement de la forme de l'équation (8). De plus, la variation, faible mais non négligeable de ω avec k' entraine également une variation de λ, ce qui est assez inattendu, mais se trouve confirmé par les résultats de *Littlewood* [4], d'où l'on peut déduire des valeurs de λ comprises entre 5 et 20 ($\frac{\omega}{\lambda}$ = 0,26), et semblant varier avec la rétention.

V. Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes d'interprètation.

La comparaison du tableau 2 au tableau 8 Ref [2] permet de voir que l'interprétation théorique par la méthode de *Giddings* et *Littlewood* conduit à des résultats sensiblement meilleurs que ceux fournis par l'emploi empirique de l'équation de *Van Deemter*, puisqu'elle permet d'interpréter la courbure des courbes H(u) à grande vitesse.

Le tableau 5 donne quelques éléments de comparaison supplémentaires. Nous y avons rassemblé des résultats obtenus à partir de diverses colonnes en utilisant le méthane comme soluté. On notera d'abord que les deux méthodes conduisent à une contribution nulle des résistances au transfert de masse en phase fixe, ce qui est indispensable.

Ce tableau montre également que la méthode empirique conduit à des valeurs des coefficients de transfert de masse en phase gazeuse sensiblement supérieures à celles que donne la théorie plus complète. Ceci est normal puisque le terme couplé augmente lui aussi avec la vitesse, quoique il tende vers une limite et que l'équation empirique doit en tenir partiellement compte pour limiter les écarts entre valeurs calculées et valeurs observées [2].

Tableau 5

Comparaison des résultats des deux méthodes d'interprétation des résultats expérimentaux

	Colonne 2 [1]		Colonne 4 c [2]		
	méthodes			méthodes	
	empirique	théorique	empirique	théorique	théorique [3]
A (10^{-2} cm)	0,80	–	2,4	–	2,0
B (cm^2/sec)	1,13	1,3	0,69	0,37	0,37
γ	0,68	0,75	1,4	0,75	0,75
C_g (10^{-4} sec)	1,96	1,30	2,6	1,7	2,06
C_l (10^{-4} sec)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
K (10^{-5} cm^2)	–	10,5	–	28	12

[1]) Gaz vecteur hydrogène avant imprégnation de la colonne, pic de méthane

[2]) Gaz vecteur argon, pic de méthane

[3]) L'interprétation correspondante a été faite en prenant pour A la valeur $2 \cdot 10^{-2}$ cm, proche de la valeur trouvée par la méthode classique (cf texte), contrairement à ce qui est fait habituellement dans la méthode de *Giddings - Littlewood*.

Dans l'un des cas exposés tableau 5, le calcul numérique fait suivant la méthode de *Giddings* et *Littlewood* d'une façon normale, à été ensuite repris en supposant l'existence supplémentaire dans l'équation (12) d'un terme constant A dont la valeur serait égale à celle obtenue en effectuant l'interprétation des mêmes données numériques suivant une formule hyperbolique (2), de façon à étudier l'intérêt

d'introduire un terme constant supplémentaire dans l'équation 13. On remarquera que le coefficient de couplage K obtenu dans le premier cas est beaucoup plus satisfaisant que celui obtenu dans le second cas et permet seul d'interpréter la courbure observée de la courbe $\overline{H}$ (u_s). Ces résultats confirment bien les idées de *Giddings* en ce qui concerne le couplage du terme A et de la fraction du terme de résistance aux transferts de masse en phase gazeuse résultant des irrégularités de l'écoulement.

Ils confirment également l'absence de terme constant dans l'équation donnant l'efficacité des colonnes de chromatographie en phase gazeuse, sauf, éventuellement, une contribution due à l'appareillage. L'apparition d'un tel terme résulte seulement d'une interprétation incorrecte à l'aide d'une équation empirique de données numériques obtenues dans un domaine de vitesses linéaires trop étroit (2,18).

On remarquera enfin, en comparant les tableaux 2 et 5, que les valeursde la constante de couplage K obtenues pour une même colonne, dans des conditions sensiblement différentes, sont en bon accord.

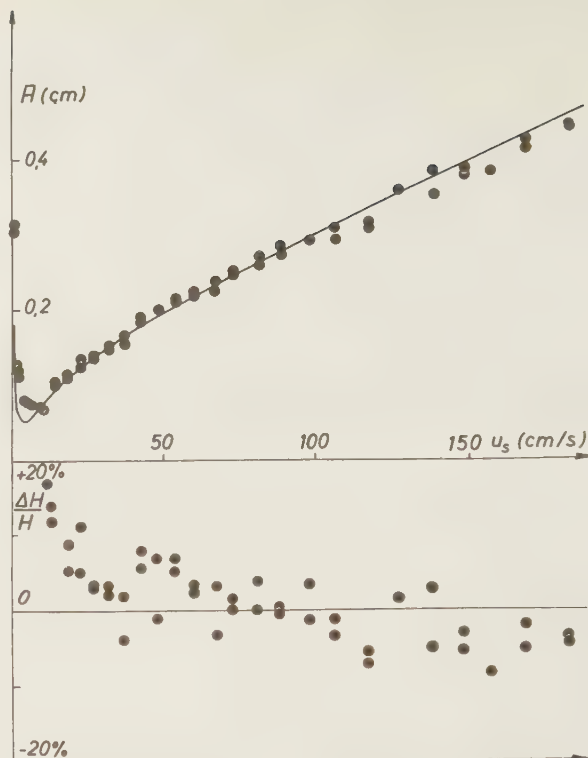


Fig. 9

Plot of the height equivalent to a theoretical plate ($\overline{H}$) vs the outlet carrier gas flow rate (u_s). n-heptane; 50 °C; Squalane. Colonne 4c. Nitrogen carrier gas.

upper part: theoretical curve and experimental points.
lower part: relative deviation between measured and calculated values of H.

Darstellung des Höhenäquivalents zu einem theoretischen Boden (H) als Funktion der Trägergasgeschwindigkeit am Ausgang (u_s). Substanz: n-Heptan; 50 °C, Squalan. Kapillare 4c. Trägergas: Stickstoff.

Oberer Teil: Theoretische Kurve und experimentell gemessene Punkte.
Unterer Teil: Relative Abweichung von $\overline{H}$ zwischen gemessenen und berechneten Werten.

Variations de la hauteur équivalente à un plateau théorique ($\overline{H}$) avec la vitesse de sortie du gaz vecteur (u_s). n. heptane sur squalane à 50 °C. Colonne 4c. Gaz vecteur azote.

Partie supérieure: courbe théorique et points expérimentaux
Partie inférieure: écarts relatifs (%) entre valeurs mesurées et valeurs calculées de $\overline{H}$.

VI. Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux fournis par l'interprétation théorique

Nous avons montré au paragraphe précédent que l'interprétation théorique des résultats obtenus était beaucoup plus satisfaisante par le méthode de *Giddings* et *Littlewood* que celle faite à partir de la théorie de *Van Deemter* classique. La véritable raison est que la première méthode permet de beaucoup mieux rendre compte des résultats expérimentaux.

Les figures 8 à 10 représentent à la partie supérieure la courbe théorique obtenue en introduisant dans l'équation (13), les valeurs numériques des paramètres fournies par l'exploitation des mesures de $\overline{H}$ en fonction de u_s que nous avons effectuée, et l'ensemble des points expérimentaux correspondants. On constate que la courbe théorique représente fort bien l'ensemble des points expérimentaux qui ne s'en écartent que relativement peu, et pas systématiquement, comme cela se passe avec la courbe théorique résultant de l'exploitation à l'aide d'une formule hyperbolique (2).

A la partie inférieure des figures 8 à 10 on a porté en fonction de u_s les variations de l'écart relatif entre chaque valeur expérimentale et la valeur résultant de l'équation théorique. Dans la quasi totalité des cas (cf tableau 6), sauf dans le domaine des très faibles valeurs de u_s ($u_s < 3$ cm/sec), l'écart est inférieur à 5 %.

De plus, aux grandes vitesses du gaz vecteur, ces écarts ne présentent aucune tendance appréciable, mais fluctuent aléatoirement autour d'une moyenne nulle. Ces écarts doivent donc être imputés aux erreurs de mesures qui, malgré les soins apportés, peuvent difficilement être faites à mieux de 5 % près.

Une certaine tendance des écarts (figures 9 et 10) peut toutefois être constatée aux valeurs de u_s inférieures à 40 cm/s, les valeurs calculées étant systématiquement trop faibles et l'écart augmentant losque u_s diminue. Ceci résulte d'une erreur commise dans le choix de la valeur γ, trop petite. Le terme B introduit dans l'équation 13 est alors trop faible, ce qui explique l'écart. Ce phénomène est sensiblement atténué en prenant $\gamma = 1$.

La figure 12 représente les variations de la hauteur équivalente à un plateau théorique ($\overline{H}$) en fonction de la vitesse du gaz vecteur (azote) pour la colonne 5 (soluté n. hepatane à 50 °C). On voit que la courbe théorique passe bien

Tableau 6

Etude statistique des écarts entre valeurs expérimentales de H et valeurs résultantes de l'équation théorique (13)

N° de figures	Ecart moyen 1)		Médiane des écarts 1)		Ecart type 1)		Ecart type 2)	
	1 3) (cm)	2 %	1 (cm)	2 (%)	1 (cm)	2 (%)	1 (cm)	2 (%)
9	0,0136	6,8	– 0,021	– 0,8	0,0181	11,7	0,0141	4,2
10	0,0115	4,4	0,0052	2,4	0,0143	5,9	0,0143	4,4
11	0,0098	4,0	– 0,0002	– 0,2	0,0139	6,4	0,0104	3,3

1) calculés à partir de tous les résultats

2) calculés à partir des résultats où $u_s > u_{opt}$

3) 1 écarts absolus
2 écarts relatifs.

parmi les points expérimentaux. Cet accord est tout à fait satisfaisant, alors que l'équation classique de *van Deemter* ne représente pas convenablement ces points, comme le montrent les courbes 3 et 4 de la figure 8 de notre précédent mémoire (2). L'accord entre la théorie et l'expérience serait même excellent si l'on prenait une valeur de γ plus élevée, qui conduirait à une valeur un peu supérieure du minimum de la courbe.

Enfin, le tableu a 7 donne les valeurs du minimum de la hauteur équivalente à un plateau théorique et de la vitesse correspondante, observées sur les diverses colonnes étudiées, ainsi que les valeurs de ces paramètres, calculées à partir des équations théoriques en tenant compte des valeurs numériques des constantes que nous avons déterminées ci-dessus.

Une certaine imprécision est inhérente à la détermination expérimentale de la vitesse optimale. En effet, au voisinage du minimum, $\bar{H}$ varie très peu avec u_s. On voit néanmoins que la concordance entre valeurs calculées et valeurs observées est à nouveau très satisfaisante, compte tenu de l'erreur faite sur l'estimation de γ, qui joue ici un rôle plus important.

En revanche, la valeur de 0,24 retenue comme coefficient numérique du coefficient de diffusion apparente (équation 39) permet une bonne interprétation des résultats expérimentaux.

Tableau 7

Coordonnées du minimum des courbes $\bar{H}$ (u_s)

a) Hydrogène gaz vecteur

Colonne	Valeurs observées		Valeurs calculées	
	$\bar{H}_{min}$ (cm)	u_{opt} (cm/s)	$\bar{H}_{min}$ (cm)	u_{opt} (cm/s)
2	0,044	33	0,047	20
3	0,064	30	0,050	20
4c	0,100	10	0,065	10
5	0,078	15	0,065	10
6	0,075	15	0,070	12
7	0,090	10	0,093	10

b) Azote gaz vecteur

Colonne	$\bar{H}_{min}$ (cm)	u_{opt} (cm/s)	$\bar{H}_{min}$ (cm)	u_{opt} (cm/s)
2	0,039	10	0,032	7,5
3	0,059	10	0,045	7,5
4c	0,070	7,5	0,050	7,5
5	0,070	5,0	0,060	5,0
6	0,065	5,0	0,051	5,0
7	0,064	5,0	0,060	4 – 5

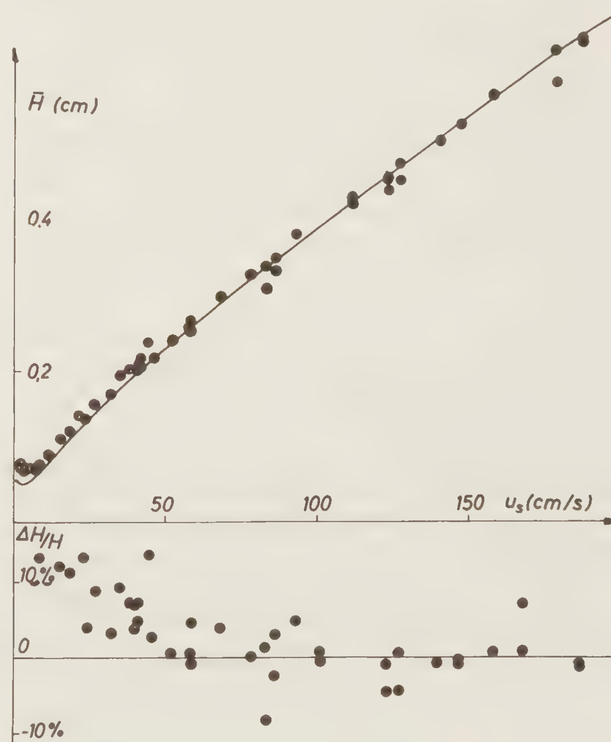


Fig. 10

Same as figure 8 but column 6 and carrier gas nitrogen.

Das gleiche wie in Fig. 8, jedoch Kapillare 6, Trägergas: Stickstoff.

id. figure 8, colonne 6, gaz vecteur azote.

Ces résultats montrent que la théorie actuelle de la chromatographie en phase gazeuse, tenant compte de l'hypothèse du couplage entre la diffusion moléculaire en phase gazeuse et la diffusion apparente due à l'écoulement gazeux, rend parfaitement compte des résultats expérimentaux, dans les limites de précision de ces résultats et cela dans tout le domaine de vitesse du gaz vecteur accessible à l'expérience.

VII. Variation de H avec k′

Nous avons étudié ci-dessus la variation de l'efficacité de différentes colonnes, et plus particulièrement des différents coefficients des équations d'efficacité avec la quantité de phase stationnaire et donc le coefficient de capacité pour un corps donné. Il est utile de compléter ce travail par l'étude de la variation de l'efficacité d'une colonne donnée avec le coefficient de capacité, donc pour une série de composés. Pour que cette étude ait un sens, il faut que ces composés soient apparentés, par exemple homologues de façon que les coefficients de diffusion en phase gazeuse et liquide varient régulièrement.

Nous avons tracé figure 13 la variation de $\overline{H}$ en fonction de k′ pour cinq colonnes différentes: une colonne remplie classique (courbe 5), une colonne capillaire classique (colonne 9, courbe 4) et trois colonnes capillaires remplies (courbes 1, 2, et 3) correspondant respectivement à la colonne 2 (courbe 1) et à des colonnes semblables, mais préparées avec des phases stationnaires sélectives (28, 29).

On observe dans tous les cas une diminution plus ou moins rapide de $\overline{H}$ quand k′ augmente. Cette diminution est surtout marquée avec les colonnes capillaires remplies préparées à partir de phases sélectives (courbes 2 et 3). Ces résultats peuvent s'interpréter aisément à l'aide des considérations théoriques précédentes.

1. Cas de la colonne capillaire

Il est fréquent de trouver dans la littérature que, pour les colonnes capillaires, $\overline{H}$ augmente plus ou moins rapidement avec k′, tandis que sur la figure 11 nous observons l'effet contraire. Cette différence résulte de ce que la quantité de phase stationnaire contenue dans la colonne capillaire utilisée ici est plus grande qu'il n'est usuel.

En effet, comme nous l'avons indiqué (2) cette colonne a été revêtue avec un film de squalane d'épaisseur importante, afin d'obtenir pour une température donnée, des rétentions comparables à celles des colonnes capillaires remplies étudiées par ailleurs. La comparaison des performances des deux types de colonnes en est facilitée.

Ainsi que l'a montré *Scott* [21], lorsqu'on étudie les variations du coefficient C de résistance totale aux transferts de masse, en fonction du coefficient de partage du soluté, K, pour différentes valeurs du rapport des quantités de phase gazeuse et liquide $a = V_G/V_L$, on observe que pour a supérieur à environ 300, C croît avec K, d'autant plus vite que a est plus grand. Lorsque a est inférieur à 250, au contraire, C passe par un maximum lorsque K augmente, puis diminue et tend vers une valeur limite non nulle. Cette diminution est d'autant plus rapide que a est petit.

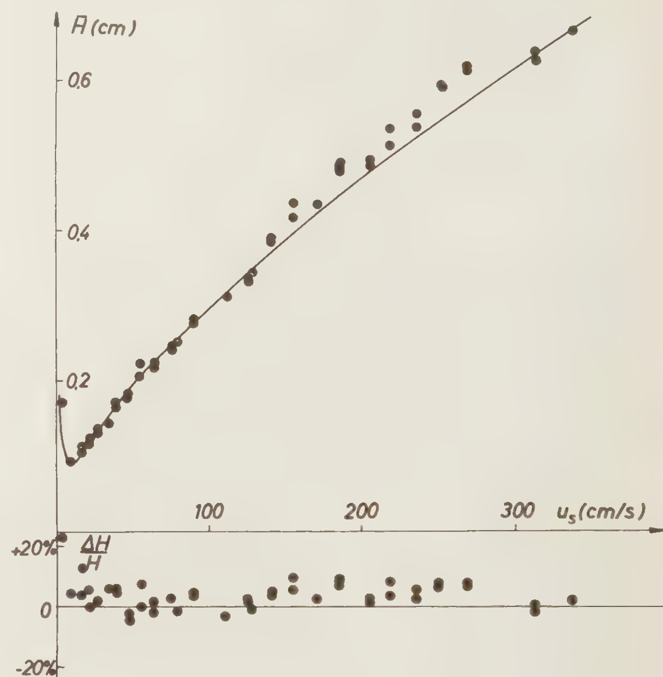


Fig. 11

Same as figure 8 but column 7 and carrier gas hydrogen.

Das gleiche wie in Fig. 8, jedoch Kapillare 7, Trägergas: Wasserstoff.

Id. figure 8, Colonne 7, gaz vecteur hydrogène.

Pour la colonne capillaire étudiée ici, le rapport $a = V_G/V_L$ est d'environ 60, ce qui, incidemment, montre qu'il est possible de réaliser des colonnes capillaires assez chargées en phase. Il est donc normal que, C diminuant assez rapidement quand k′ augmente, on observe une diminution sensible de $\overline{H}$ dans les mêmes conditions.

On devrait théoriquement observer un maximum de $\overline{H}$ pour k′ égal à un (21). La courbe 4 (figure 11) présente un maximum, mais pour une valeur supérieure ($k' \sim 2$) en raison des effets d'appareillage se manifestant pour les très faibles rétentions et masquant en partie la diminution de $\overline{H}$ avec k′ aux faibles valeurs.

2. Cas des colonnes classiques et capillaires remplies

La colonne classique (figure 11, courbe 5) et la première colonne capillaire remplie (courbe 1) présentent une diminution lente de $\overline{H}$, lorsque k′ augmente. La colonne classique est beaucoup moins efficace que la colonne

capillaire remplie. Ceci est dû en partie à l'emploi d'un support de granulométrie moyenne plus élevée (150 μ pour la colonne classique, et 100 μ pour la colonne capillaire remplie) ce qui a un effet néfaste sur les termes C'_g et K. La variation très faible de $\overline{H}$ avec k' résulte de la prédominance dans les causes d'élargissement des pics, des termes dus aux résistances aux transferts de masse en phase gazeuse, dont la nature dans les colonnes remplies est différente de celle du terme analogue des colonnes capillaires en raison de la structure de l'écoulement. En effet, comme on l'a vu ci-dessus, K est pratiquement indépendant de k' et C'_g varie peu pour les valeurs de k' supérieures à 8.

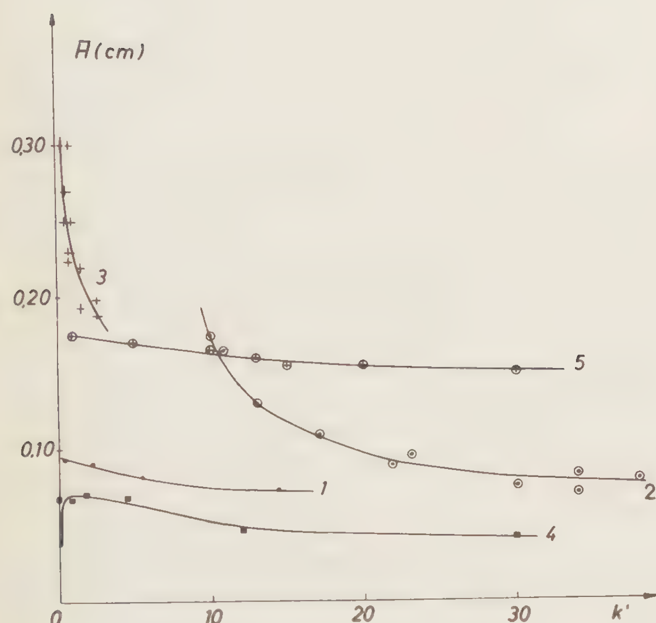


Fig. 12

Plot of the height equivalent to a theoretical plate vs the outlet carrier gas flow velocity (u_s). n. heptane, 50 °C, Squalane, Column 5, carrier gas nitrogen. Theoretical curve and experimental points, Cf ref. (2) fig. 8.

Darstellung des Höhenäquivalents zu einem theoretischen Boden als Funktion der Trägergasgeschwindigkeit am Ausgang (u_s). Substanz: n-Heptan; 50 °C, Squalan, Kapillare 5. Trägergas: Stickstoff. Theoretische Kurve und experimentell ermittelte Punkte, C_f Ref. (2) Fig. 8.

Variation de la hauteur équivalente à un plateau théorique avec la vitesse de sortie du gaz vecteur n. heptane sur squalane, 50 °C, colonne 5, gaz vecteur azote. Courbe théorique et points expérimentaux Cf réf. [2] fig. 8.

L'efficacité médiocre de la colonne classique est surtout due à ce que la vitesse correspondante du gaz vecteur est élevée (40 cm/s pour les courbes 1, 4 et 5). Or, la vitesse optimale des colonnes remplies est sensiblement inférieure à celle des colonnes capillaires ou capillaires remplies, ce qui traduit une plus grande résistance globale aux transferts de masse.

Les courbes 2 et 3 correspondent à deux colonnes capillaires remplies différentes de celles étudiées jusqu'ici. Ces colonnes ont été utilisées respectivement pour la séparation des phénols [28] (courbe 2) et des acides aminés [29] (courbe 3). Le support (d_p = 90 μ) a été silanisé, et une phase stationnaire, polaire dans les deux cas, a été déposée à une teneur plus forte que celle utilisée pour le squalane dans les colonnes précédentes.

La variation de $\overline{H}$ avec k' est beaucoup plus accentuée pour ces deux dernières colonnes probablement parce que la teneur plus élevée en phase stationnaire aggrave la contribution de la résistance au transfert de masse en phase liquide. Or, on sait que cette résistance décroît et tend vers zéro lorsque k' augmente et tend vers l'infini (cf équation 22). De plus, les coefficients de diffusion des solutés utilisés (phénols dans le phosphate de tri 2 – 4 xylényle pour la colonne 2, hydrocarbures lourds dans le EGSS-X pour la colonne 3) sont nettement plus faibles que les coefficients de diffusion des hydrocarbures légers dans le squalane, ce qui augmente encore C_l. Des effets d'adsorption à l'interface gaz-liquide ou à la surface du support, même si leur cinétique de désorption est rapide, peuvent entraîner une perte d'efficacité.

L'efficacité de ces deux colonnes est donc assez médiocre aux faibles valeurs de k', mais elle augmente rapidement avec k', fait qui peut être exploité dans les séparations où ces colonnes ont été utilisées, parce que les valeurs de k' correspondant aux paires de solutés difficiles à séparer sont, dans ces deux cas, assez importantes.

Par ailleurs, on peut, si cela est nécessaire, augmenter k' en réduisant la température. En utilisant une programmation de température bien choisie, on peut rester dans un domaine où $\overline{H}$ est faible, tout en obtenant une analyse de courte durée.

Conclusion

Ainsi que nous venons de le montrer, la théorie de la chromatographie en phase gazeuse, dans sont état actuel, permet de rendre parfaitement compte de la variation de l'efficacité d'une colonne avec la vitesse du gaz vecteur, aussi bien, d'ailleurs que de la variation de l'efficacité pour une série de colonnes analogues, faites avec des particules de granulométrie différente ou différemment chargées en phase stationnaire. Les écarts entre valeurs expérimentales et valeurs prévues restent du même ordre que les erreurs expérimentales, et tout nouveau progrès nécessiterait maintenant une amélioration sensible de la précision dans la mesure de H, d'ailleurs assez peu probable, au moins à court terme.

Notre travail montre donc la validité, tant de la théorie couplée [3,4] que des corrections de décompressiondont la nécessité théorique avait été prévue depuis longtemps [14] sans qu'une preuve formelle de leur existence ait été apportée, hormis dans un cas très particulier [30]. Pour pouvoir apporter ces conclusions, il fallait en effet et faire

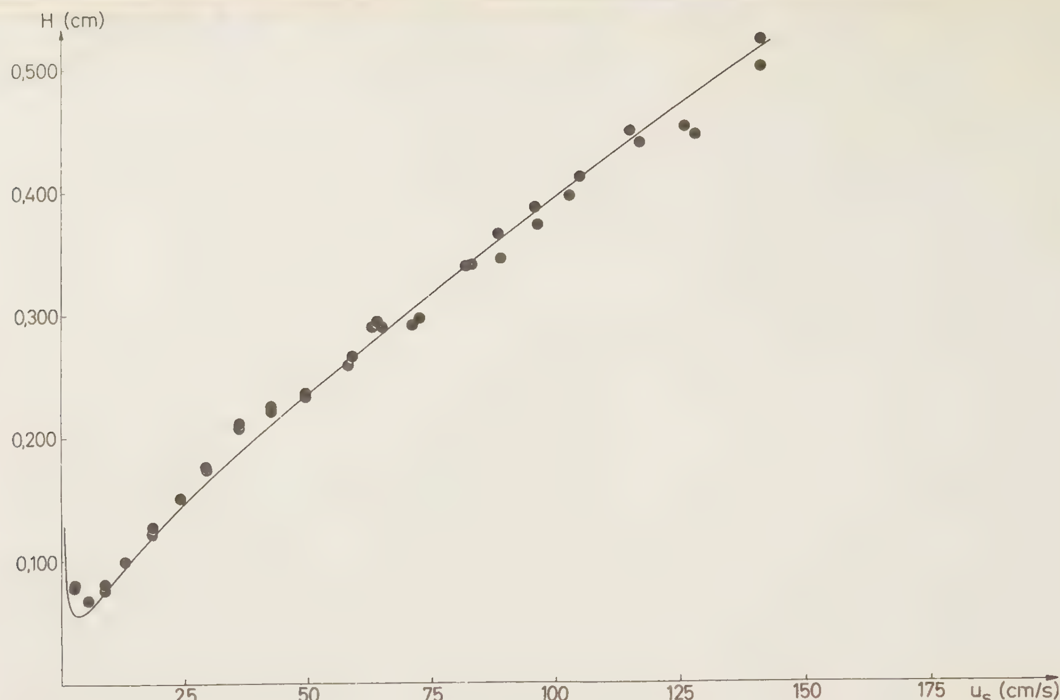


Fig. 13

Plots of the height equivalent to a theoretical plate ($\bar{H}$) vs the column capacity factor (k′) for different columns.

1. Column n° 2. Solutes, n-alkanes. Carrier gas nitrogen 40 cm/s. 50 °C.
2. Packed capillary column, length 5 m; tri-2, 4 xylenyl phosphate on Chromosorb P, silanized, 80-100 μ; 110 °C; carrier gas hydrogen 60 cm/s. Solutes: phenol, methylphenols and polymethylphenols.
3. Packed capillary column, length 5 m; liquid phase one part DEGS three parts EGSS-X; 1 % on silanized Chromosorb P; 110 °C; carrier gas hydrogen 75 cm/s. Solutés n-alkanes.
4. Capillary column n° 9. 50 °C carrier gas hydrogen, 40 cm/s; solutes n-alkanes.
5. Conventional packed column n° 10 (see Table 8 Ref. (2)) carrier gas: nitrogen 40 cm/s; solutes n-alkanes.

Darstellung des Höhenäquivalents zu einem theoretischen Boden ($\bar{H}$) als Funktion des Kapazitätsfaktors k′ für verschiedene Kapillaren.

1. Kapillare Nr. 2, Substanz: n-Alkan, Trägergas: Stickstoff, 40 cm/s. 50 °C.
2. Gepackte Kapillare, Länge 5 m; Tri-2,4-Xylenylphosphat auf Chromosorb P, silanisiert, 80 . . . 100 μ. 110 °C. Trägergas: Wasserstoff 60 cm/s. Substanzen: Phenol, Methylphenole und Polymethylphenole.
3. Gepackte Kapillare, Länge 5 m; flüssige Phase: ein Teil DEGS und drei Teile EGSS-X; 1 % auf silanisiertem Chromosorb P. 110 °C, Trägergas: Wasserstoff 75 cm/s. Substanzen: n-Alkane.
4. Kapillare Nr. 9, 50 °C, Trägergas: Wasserstoff, 40 cm/s. Substanzen: n-Alkane.
5. (Normale) gepackte Säule Nr. 10 (siehe Tabelle 8, Ref. (2)). Trägergas: Stickstoff 40 cm/s. Substanzen: n-Alkane.

Variations de la hauteur équivalente à un plateau théorique, $\bar{H}$, avec le temps de rétention pour différentes colonnes (en abcisse $k' = (t_R - t_m)/t_m$

1. Colonne n° 2 Solutés hydrocarbures normaux. gaz vecteur azote 40 cm/s 50 °C.
2. Colonne capillaire remplie longueur 5 m; phosphate de tri 2,4 xylényle sur Chromosorb P silanisé 80-100 μ; 110 °C; gaz vecteur hydrogène 60 cm/s. Solutés : phénol, méthyl et polyméthyl-phénols.
3. Colonne capillaire remplie longueur 5 m. Phase mixte: 1 partie DEGS, 3 parties EGSS-X sur Chromosorb P silanisé. Température 110 °C, gaz vecteur hydrogène 75 cm/s. Soluté hydrocarbures.
4. Colonne capillaire n °9, 50 °C, Solutés hydrocarbures normaux, gaz vecteur hydrogène 40 cm/s.
5. Colonne remplie classique n° 10 (tableau 8, Ref (2)) Soluté: hydrocarbures. Gaz vecteur azote 40 cm/s.

des mesures dans un large domaine de vitesse linéaire du gaz vecteur, ce qui est fort difficile avec les colonnes remplies classiques, et faire des mesures très précises, ce qui est presqu'impossible.

Une objection souvent faite à la validité de la théorie cinétique moderne de la chromatographie en phase gazeuse est la multiplication des contributions à l'équation donnant la hauteur équivalente à un plateau théorique, et le caractère empirique des constantes obtenues lorsqu'on cherche à calculer les valeurs des paramètres de l'équation théorique permettant de rendre compte le mieux possible des résultats expérimentaux.

Depuis longtemps cependant, il est acquis qu'en ce qui concerne les colonnes capillaires, le seul paramètre empirique est l'épaisseur moyenne sur laquelle se fait la diffusion en phase liquide, d_f, parce qu'il est actuellement impossible de déterminer la répartition des dimensions des gouttelettes de phase liquide déposées sur la paroi de la colonne.

En ce qui concerne les colonnes remplies, le stade purement empirique est largement dépassé, à condition bien sûr que la méthode utilisée pour calculer les diverses constantes de l'équation donnant $\overline{H}$ soit correcte. Nous avons en effet montré que les variations de toutes les constantes mesurées avec les paramètres de construction ou de fonctionnement de la colonne étaient en accord avec les prévisions de la théorie. Seuls les facteurs numériques sont encore imprévisibles. Cela vient, là aussi, de la difficulté d'effectuer certaines mesures telles que la porosité interne et externe du remplissage, la répartition des dimensions des pores des particules de support ou des gouttelettes de phase liquide. Les résultats actuels, néanmoins, malgré l'emploi de coefficients numériques aux variations encore mal connues peuvent servir à prévoir avec une probabilité raisonnable les performances des colonnes nouvelles.

On remarquera enfin que nous n'avons pas été amenés à faire intervenir le rapport des diamètres de la colonne et des particules de support, qui est pourtant l'une des caractéristiques importantes des colonnes capillaires remplies [31]. Dans ces conditions, d'où viennent les excellentes performances de ces colonnes? En partie de la faible teneur en phase stationnaire utilisée conduisant, malgré que cet effet soit limité, on l'a vue, à une faible résistance aux transferts de masse en phase liquide. Elles sont dues en premier lieu évidemment à leur faible densité de remplissage, qui d'une part permet une grande perméabilité, d'autre part se traduit par une faible résistance aux transferts de masse en phase gazeuse mobile. On remarquera, en effet, que pour des colonnes de même granulométrie, la valeur de K, et donc de ω, obtenue pour les colonnes capillaires est sensiblement inférieure à celle observée par *Littlewood* pour des colonnes classiques [4,5]. L'accord avec la valeur prévue théoriquement par *Giddings* [13] serait donc dû à la conformité avec la structure de ces colonnes du modèle théorique choisi, qui ne tient compte que des irrégularités du remplissage à courte distance, sur une longueur de quelques diamètres de particules. Dans les colonnes remplies de grand diamètre s'y ajoutent les irrégularités du remplissage à grande échelle, sur le rayon de la colonne dont la contribution est beaucoup plus grande (communément 3 à 4 fois) (4).

Le domaine de rapport d_c/d_p couvert par nos expériences est relativement étroit, 3 à 5. Ceci explique pourquoi K reste proportionnel à $d_p{}^2$. Si l'on augmentait d_p jusqu'à approcher d_c, alors K deviendrait nul, le remplissage étant par force, très régulier; bien sûr, C_g' deviendrait très élevé et se gonflerait d'une contribution due aux zones mortes de grand volume apparaissant entre deux particules successives. Si, au contraire, on diminue d_p on doit voir K augmenter après être passé par un minimum que nous n'avons pas approché dans nos expériences. Dans le cas des colonnes à faible densité de remplissage, K deviendra considérable aux valeurs élevées de d_c/d_p ; en effet, une structure dispersée des particules, avec répartition plus ou moins homogène, mais stable par suite de l'arcboutement des grains aux faibles valeurs de d_c/d_p, ne le sera plus alors, et une ségrégation apparaîtra, avec formation d'un chenal vide, de section plus ou moins grande. Cette irrégularité considérable conduit à une très forte valeur de K, malgré que la diffusion radiale amortissant le gradient de concentration correspondant joue sur une distance très faible, et soit donc très rapide. On peut donc prévoir pour $\frac{K}{d_p{}^2}$ une expression de la forme:

$$\omega^{\tau} = f\left(\frac{d_c}{d_p}, d_c, D_g\right)$$

où f est une fonction sans dimension. Une expression de cette forme permettrait également de rendre compte d'une certaine variation de K avec la nature du gaz vecteur.

Toutes ces conclusions sont en accord avec les résultats de *Steinberg* et *Poulson* [30] qui les confirment et qu'elles permettent de généraliser.

Enfin, au delà de l'étude théorique des phénomènes cinétiques responsables de l'élargissement des pics durant leur migration au travers des colonnes, ce travail nous a permis de réunir les bases nécessaires pour une étude de l'optimalisation des paramètres de construction et de fonctionnement des colonnes capillaires remplies [32].

Liste de symboles

A — Terme constant dans l'équation empirique de *van Deemter*

A — Surface spécifique du support utilisé

a — Rapport des volumes de phases gazeuse et liquide contenues dans la colonne $a = V_g/V_l$

B — Terme en u^{-1} de l'équation empirique de *van Deemter*. Rend compte de l'effet de la diffusion axiale.

C — Terme en u de l'équation empirique de *van Deemter*. Rend compte de l'effet des résistances aux transferts de masse.

C_g — Coefficient de résistance aux transferts de masse en phase gazeuse mobile.

C_g' — Coefficient de résistance aux transferts de masse en phase gazeuse immobile (dans les particules de support).

C_l Coefficient de résistance aux transferts de masse en phase liquide.
$\bar{c}$ Vitesse moyenne des molécules.
D Coefficient de diffusion généralisé.
D_a Coefficient de diffusion latérale total.
D_g Coefficient de diffusion moléculaire en phase gazeuse.
D_l Coefficient de diffusion moléculaire en phase liquide.
d_c Diamètre de la colonne.
d_f Epaisseur moyenne du film de phase liquide.
d_p Diamètre moyen des particules du remplissage.
e Constante dans le terme de couplage.
f Coefficient de correction pour la décompression du gaz vecteur.
H Hauteur locale équivalente à un plateau théorique.
$\bar{H}$ Hauteur moyenne équivalente à un plateau théorique.
H* Contribution à l'équation donnant la hauteur équivalente à un plateau théorique.
H_g Somme des contributions à la hauteur équivalente à un plateau théorique ayant leur origine en phase gazeuse.
j Coefficient de correction de *James & Martin* pour la décompression du gaz vecteur.
K Coefficient dans le terme de couplage.
K Coefficient de solubilité du soluté dans la phase liquide ou coefficient de partage.
k Perméabilité de la colonne.
k' Facteur de capacité de la colonne.
L Longueur de la colonne.
l Abcisse le long de la colonne.
n Nombre de plateaux théoriques de la colonne.
P Rapport des pressions absolues d'entrée et de sortie de la colonne.
p_e Pression d'entrée.
p_s Pression de sortie.
$\mathcal{R}$ Résolution entre deux pics.
R_F Rapport entre la vitesse de déplacement d'un pic et la vitesse du gaz vecteur.
r_o Rayon d'une colonne capillaire.
S Surface du support contenu dans la colonne.
T Température.
t Temps.
u Vitesse du gaz vecteur.
$\bar{u}$ Vitesse moyenne du gaz vecteur.
u_s Vitesse du gaz vecteur à la sortie de la colonne.
V_c Volume géométrique interne de la colonne.
V_g Volume gazeux contenu dans la colonne.
V_l Volume de phase liquide contenu dans la colonne.
α Rétention relative de deux composés.
γ Facteur de tortuosité (Terme B de l'équation de *van Deemter*).
λ Libre parcours moyen des molécules du gaz vecteur.
η Viscosité du gaz vecteur.
χ Vitesse réduite du gaz vecteur. (u_s/D_g).
ρ Densité apparente de remplissage du support.
σ Ecart-type du pic.
ω Coefficient du terme de résistance au transfert de masse en phase gazeuse mobile (C_g).

Bibliographie

[1] *Landault, C.*, Thèse, Paris 1967, CNRS N° A01321.
[2] *Landault, C., Guiochon, G.*, Chromatographia 1968, à paraitre.
[3] *Giddings, J.C.*, Anal Chem. **35**, 439 (1963).
[4] *Littlewood, A.B.*, Anal Chem. **38**, 2 (1966).
[5] *Littlewood, A.B.*, Methodes Physiques d'Analyse (GAMS) 2, 7 (1966).
[6] *Guiochon, G.*, Chormatographic Reviews **8**, Lederer, E, ed. Elsevier, Amsterdam, 1966 p. 1.
[7] *Giddings, J.C.*, in "Chromatography" 2ème édition Heftmann, E. ed. Reinhold N.Y. 1967 p 23, 113.
[8] *Giddings, J.C.*, Nature **184**, 357 (1959).
[9] *Klinkenberg, A., Sjenitzer, F.*, Nature **187**, 1023 (1960).
[10] *Giddings, J.C.*, Nature **187**, 1023 (1960.
[11] *Klinkenberg, A.*, Anal. Chem. **38**, 489 (1966).
[12] *Giddings, J.C.*, Anal. Chem. **34**, 490 (1966).
[13] *Giddings, J.C.*, Anal. Chem. **34**, 1186 (1962).
[14] *Giddings, J.C., Seager, S.L., Stucki, L.R., Stewart, S.H.*, Anal. Chem. **32**, 867 (1960).
[15] *Giddings, J.C., Schettler, P.D.*, Anal. Chem. **36**, 1463 (1964).
[16] *Knox, J.H., McLaren, L.*, Anal. Chem. **36**, 1477 (1964).
[17] *Giddings, J.C.*, Anal. Chem. **36**, 1483 (1964).
[18] *Giddings, J.C., Robison, R.A.*, Anal. Chem. **34**, 885 (1962).
[19] *Baker, W.J., Lee, E.H., Wall, R.F.*, Gas Chromatography, *Nobels, H.J., Wall, R.F., Brenner, N.*, ed., Academic Press, N. Y. 1961, p. 21.
[20] *Desty, D.H., Goldup, A.*, Gas Chromatography 1960, Scott R.P.W. ed., Butterworths, Londres, 1960, p. 162.
[21] *Scott, R.P.W., Hazeldean, G.S.F.*, Ibid. p. 144.
[22] *Golay, M.J.E.*, Gas Chromatography 1958, *Desty, D.H.*, ed., Butterworths, Londres, 1959, p. 36.
[23] *Arnold, J.H.*, Am. Chem. Soc. **52**, 3937 (1930).
[24] *Saha, N.C., Giddings, J.C.*, Anal. Chem. **37**, 831 (1965).
[25] *Dal Nogare, S., Chiu, J.*, Anal. Chem. **34**, 890 (1962).
[26] *Harper, J.M., Hammond, E.G.*, Anal. Chem. **37**, 486 (1965).
[27] *Giddings, J.C.*, Anal. Chem. **35**, 1338 (1963).
[28] *Landault, C., Guiochon, G.*, Anal. Chem. **39**, 713 (1967).
[29] *Landault, C., Guiochon, G.*, Bull. Soc. Chim. France 1967, 3985.
[30] *Sternberg, J.C., Poulson, R.E.*, Anal. Chem. **36**, 1492 (1964).
[31] *Halasz, I., Heine, E.*, Nature, **194**, 971 (1962) Anal. Chem. **37**, 495 (1965).
[32] *Landault, C., Guiochon, G.*, à paraitre.

Sonderdruck aus

Chromatographia 1, 1968 Seite 277–296

Verlag Friedr. Vieweg & Sohn GmbH

D–33 Braunschweig, Burgplatz 1, Postfach 185